

## PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XLIII.

I. *Ein Verfahren zur Bestimmung der inneren  
Reibung von Flüssigkeiten;  
von Oskar Emil Meyer.*

Die Coulomb'sche Methode<sup>1)</sup> zur Bestimmung der inneren Reibung von Flüssigkeiten empfiehlt sich sowohl durch die Einfachheit, als auch durch die Genauigkeit der Beobachtungen. Sie leidet aber an dem Uebelstande, dass die mathematische Theorie auf grosse Schwierigkeiten stösst. Ich habe deshalb schon vor 30 Jahren die Rechnung für ein etwas abgeändertes Beobachtungsverfahren durchgeführt, bei welchem jene Schwierigkeiten vermieden werden. Dieses Verfahren entspricht der von den Herren H. v. Helmholtz und v. Piotrowski<sup>2)</sup> getroffenen Einrichtung insofern, als der schwingende Apparat nicht in die Flüssigkeit eingetaucht, sondern die Flüssigkeit in einen inneren Hohlraum desselben eingegossen wird. Doch behielt ich von der ursprünglichen Einrichtung Coulomb's die Scheibenform bei. Der Apparat besteht also aus zwei kreisrunden ebenen Scheiben, welche durch einen flachen cylindrischen Rand miteinander verbunden sind; er wird mit der Flüssigkeit gefüllt und so aufgehängt, dass er, wie die Coulomb'sche Scheibe, schwingen kann.

Meine Absicht, die Methode praktisch anzuwenden, gelangte nicht zur Ausführung, und darum habe ich die Theorie

1) Coulomb, Mém. de l'Inst. nat. 3. p. 246. Jahr IX.

2) H. v. Helmholtz u. G. v. Piotrowski, Sitzungsber. d. Wien. Acad. 40. p. 607. 1860.

nicht veröffentlicht. Als aber Hr. Walter König<sup>1)</sup> verbesserte Formeln für das Coulomb'sche Verfahren aufstellte, konnte ich meine Rechnungen zum Theil verwerthen.<sup>2)</sup> Ich wünschte deshalb eine weitere Prüfung durch die Beobachtung. Dieser Mühe unterzog sich Hr. Mützel, welcher eine sehr erfreuliche Uebereinstimmung seiner Beobachtungen mit meinen Formeln fand. Da er in einer gleichzeitig erscheinenden Abhandlung<sup>3)</sup> seine Ergebnisse mittheilt, so will ich hier die Theorie der Methode entwickeln und die Endformeln herleiten, nach denen er die Werthe der Reibungscoëfficienten berechnet hat.

Bei der Aufstellung der Differentialgleichungen, von welchen wir auszugehen haben, kann ich mich einfach auf eine frühere Abhandlung<sup>4)</sup> beziehen, in welcher ich die Theorie der Coulomb'schen Methode zu entwickeln unternahm. Denn unsere jetzige Aufgabe verlangt, dass wir dieselben Functionen wie damals aufsuchen; der Unterschied besteht nur darin, dass die Kenntniss der Functionen für einen anderen Theil des Raumes gefordert wird, als früher. Bei Coulomb's Verfahren schwingt eine Scheibe, also ein flacher Cylinder in der Flüssigkeit, bei Mützel's Versuchen befand sich die Flüssigkeit im Inneren eines Hohlcylinders und nimmt an dessen Schwingungen um seine Axe Theil. Die zunächst gesuchte Grösse, die Winkelgeschwindigkeit der oscillirenden Flüssigkeit, wird also bei Anwendung des älteren Verfahrens für den Raum ausserhalb, bei den neueren Versuchen innerhalb des Cylinderraumes gesucht.

Diese Winkelgeschwindigkeit  $\psi$  ist mit der Zeit  $t$  veränderlich und hängt ausserdem von den Coordinaten des Ortes  $x$  und  $r$  so ab, dass sie einer partiellen Differentialgleichung genügt, welche bei Vernachlässigung der höheren Potenzen von  $\psi$  nach Gl. (6) § 4 der angeführten Abhandlung:

$$\varrho \frac{\partial \psi}{\partial t} = \eta \left\{ \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{\partial r^2 \psi}{\partial r} \right) \right\}$$

1) Walter König, Wied. Ann. 32. p. 193. 1887.

2) O. E. Meyer, Wied. Ann. 32. p. 642. 1887.

3) Kurt Mützel, Wied. Ann. 43. p. 15. 1891. Bresl. Inaug.-Diss.

4) O. E. Meyer, Journ. f. r. u. ang. Math. 59. p. 229. 1861.



oder: 
$$\rho \frac{\partial \psi}{\partial t} = \eta \left\{ \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{3}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} \right\}$$

lautet. Hierin sind  $\rho$  und  $\eta$  constante Grössen, erstere die Dichtigkeit, letztere der Reibungscoefficient der Flüssigkeit. Ueber das Coordinatensystem bemerke ich, dass  $r$  den Abstand von der Axe des Cylinders, welche zugleich die Drehungsaxe ist, bedeutet; die Coordinate  $x$  ist aber die senkrechte Entfernung von einer festen wagrechten Ebene, und zwar wähle ich dazu die durch die Mitte des cylindrischen Hohlraums gehende Ebene.

Bezeichne ich den Halbmesser des cylindrischen Hohlraums mit  $R$ , seine Höhe mit  $2c$ , so wird die Function  $\psi$  gesucht für das durch  $-c < x < c$  und  $0 < r < R$  angegebene Bereich ihrer Argumente. Um sie innerhalb dieses Bereiches zu bestimmen, dient neben der angegebenen Differentialgleichung noch die Bedingung, dass der Differentialquotient:

$$\frac{d\psi}{dr} = 0 \quad \text{für } r = 0,$$

also für Punkte der Axe verschwinde. Die Nothwendigkeit dieser Bedingung, welche auf verschiedene Weise bewiesen werden kann, lässt sich auch unmittelbar aus der allgemeinen Differentialgleichung erkennen, weil sie ohne diese Bedingung unzulässige Folgerungen für den Fall  $r = 0$  liefern würde.

An den äusseren Grenzen jenes Bereiches ist anderen Bedingungsgleichungen zu genügen, durch welche die Beziehungen zwischen der Bewegung der Flüssigkeit und der des Apparates ausgedrückt werden. Nennen wir  $\varphi$  den Winkel, um welchen der Apparat sich zur Zeit  $t$  aus seiner Gleichgewichtsstellung heraus gedreht hat, so ist die Winkelgeschwindigkeit des Apparates durch den Differentialquotienten dieser Grösse nach der Zeit gegeben. Dieser von den Coordinaten  $x$  und  $r$  unabhängigen, nur mit der Zeit  $t$  veränderlichen Winkelgeschwindigkeit muss an allen drei Grenzflächen:

$$r = R \quad x = c \quad x = -c,$$

an welchen die Flüssigkeit den Apparat benetzt, die Winkelgeschwindigkeit, mit welcher sich die äusserste Flüssigkeitsschicht bewegt, gleich werden:

$$\psi = \frac{d\varphi}{dt},$$

falls wir annehmen, dass die Flüssigkeit an den festen Flächen nicht gleitet, sondern fest haftet. Diese Annahme entspricht nach den bisherigen Beobachtungen für die von Mützel benutzten Stoffe, Messing und Glas in Berührung mit wässrigen Flüssigkeiten, der Wahrheit.

Der Drehungswinkel  $\varphi$  des Apparats wird als Function der Zeit  $t$  durch eine Differentialgleichung bestimmt, in welche die Drehungsmomente der auf den Apparat einwirkenden Kräfte eintreten. Auch diese Gleichung kann ich meiner früheren Abhandlung entnehmen<sup>1)</sup>, jedoch mit einer geringen Veränderung; sie nimmt für den jetzigen Zweck die Form an:

$$M \frac{d^2 \varphi}{dt^2} = -\tau \varphi - 2\pi \eta \left\{ R^3 \int_{-c}^c dx \left( \frac{\partial \psi}{\partial r} \right)_{r=R} + \int_0^R dr r^3 \left[ \left( \frac{\partial \psi}{\partial x} \right)_{x=c} - \left( \frac{\partial \psi}{\partial x} \right)_{x=-c} \right] \right\}.$$

Hierin ist  $M$  das Trägheitsmoment des Apparats und  $\tau$  das Torsionsmoment des Fadens oder Drahts, an welchem der Apparat aufgehängt ist; für die letztere Grösse kann, wenn der Apparat an zwei Fäden hängt, unter der Voraussetzung unendlich kleiner Schwingungen das Drehungsmoment der bifilaren Aufhängung gesetzt werden.

Die letzten Glieder der Differentialgleichung enthalten die Summe der Drehungsmomente, welche auf die drei inneren Flächen des Apparats durch die Reibung der angrenzenden Flüssigkeitsschichten ausgeübt werden; und zwar bezieht sich das erste Integral auf die cylindrische Randfläche, das zweite auf den Deckel und das dritte auf den Boden des schwingenden Gefässes. Alle drei Glieder unterscheiden sich von den entsprechenden in der früheren Formel durch ihr Vorzeichen, weil jetzt die Reibung an den inneren, wie früher an den äusseren Flächen des cylindrischen

<sup>1)</sup> O. E. Meyer, Journ. f. Math. 59. p. 244. Gl. (7). § 4. 1861. Wied. Ann. 32. p. 646. 1887.

Apparats, zu berechnen ist; die Normale jeder der Flächen liegt also entgegengesetzt gerichtet, und deshalb ist das Vorzeichen des Differentialquotienten der Winkelgeschwindigkeit  $\psi$  nach der senkrecht zur Fläche gerichteten Coordinate jetzt gegen früher geändert.

Durch diese Formeln sind die gesuchten Grössen  $\psi$  und  $\varphi$  völlig bestimmt, wenn die zur Zeit  $t=0$  gültigen Werthe:

$$\psi = \Psi, \quad \frac{d\varphi}{dt} = \Psi_1, \quad \varphi = \Phi$$

gegeben sind.  $\Psi$  ist eine Function von  $x$  und  $r$ , die beiden anderen Grössen  $\Psi_1$  und  $\Phi$  sind constant.

Der partiellen Differentialgleichung genügt die particulare Lösung<sup>1)</sup>:

$$\psi = (A \cos px + B \sin px) P(r) e^{-m^2 t},$$

in welcher die Function  $P(r)$  die Differentialgleichung:

$$0 = \frac{dP(r)}{dr^2} + \frac{3}{r} \frac{dP(r)}{dr} + q^2 P(r)$$

erfüllt, während  $A$  und  $B$  constante Grössen bedeuten; die Parameter  $m$ ,  $p$ ,  $q$  sind durch die Gleichung:

$$m^2 q = (p^2 + q^2) \eta$$

miteinander verbunden. Durch Integration ergibt sich:

$$P(r) = S(qr) + D Q(qr),$$

worin  $D$  eine constante Grösse ist; dagegen sind  $S$  und  $Q$  die Functionen:

$$S(qr) = \int_{-1}^{+1} dz \sqrt{1 - z^2} e^{i q r z},$$

$$Q(qr) = S(qr) \int_1^\infty \frac{dr}{r^3 (S(qr))^2};$$

der letzteren kann auch die Form:

$$Q(qr) = \int_1^\infty dz \sqrt{z^2 - 1} e^{i q r z}$$

gegeben werden, wenn das Vorzeichen der Grösse:

$$iq = q \sqrt{-1} = \sqrt{p^2 - \frac{q}{\eta} m^2}$$

1) O. E. Meyer, Wied. Ann. 32. p. 647. 1887.

$$\psi = \frac{d\varphi}{dt},$$

falls wir annehmen, dass die Flüssigkeit an den festen Flächen nicht gleitet, sondern fest haftet. Diese Annahme entspricht nach den bisherigen Beobachtungen für die von Mützel benutzten Stoffe, Messing und Glas in Berührung mit wässerigen Flüssigkeiten, der Wahrheit.

Der Drehungswinkel  $\varphi$  des Apparats wird als Function der Zeit  $t$  durch eine Differentialgleichung bestimmt, in welche die Drehungsmomente der auf den Apparat einwirkenden Kräfte eintreten. Auch diese Gleichung kann ich meiner früheren Abhandlung entnehmen<sup>1)</sup>, jedoch mit einer geringen Veränderung; sie nimmt für den jetzigen Zweck die Form an:

$$M \frac{d^2 \varphi}{dt^2} = -\tau \varphi - 2\pi \eta \left\{ R^2 \int_{-c}^c dx \left( \frac{\partial \psi}{\partial r} \right)_{r=R} + \int_0^R dr r^3 \left[ \left( \frac{\partial \psi}{\partial x} \right)_{x=c} - \left( \frac{\partial \psi}{\partial x} \right)_{x=-c} \right] \right\}.$$

Hierin ist  $M$  das Trägheitsmoment des Apparats und  $\tau$  das Torsionsmoment des Fadens oder Drahts, an welchem der Apparat aufgehängt ist; für die letztere Grösse kann, wenn der Apparat an zwei Fäden hängt, unter der Voraussetzung unendlich kleiner Schwingungen das Drehungsmoment der bifilaren Aufhängung gesetzt werden.

Die letzten Glieder der Differentialgleichung enthalten die Summe der Drehungsmomente, welche auf die drei inneren Flächen des Apparats durch die Reibung der angrenzenden Flüssigkeitsschichten ausgeübt werden; und zwar bezieht sich das erste Integral auf die cylindrische Randfläche, das zweite auf den Deckel und das dritte auf den Boden des schwingenden Gefässes. Alle drei Glieder unterscheiden sich von den entsprechenden in der früheren Formel durch ihr Vorzeichen, weil jetzt die Reibung an den inneren, wie früher an den äusseren Flächen des cylindrischen

1) O. E. Meyer, Journ. f. Math. 59. p. 244. Gl. (7). § 4. 1861. Wied. Ann. 82. p. 646. 1887.

Apparats, zu berechnen ist; die Normale jeder der Flächen liegt also entgegengesetzt gerichtet, und deshalb ist das Vorzeichen des Differentialquotienten der Winkelgeschwindigkeit  $\psi$  nach der senkrecht zur Fläche gerichteten Coordinate jetzt gegen früher geändert.

Durch diese Formeln sind die gesuchten Grössen  $\psi$  und  $q$  völlig bestimmt, wenn die zur Zeit  $t=0$  gültigen Werthe:

$$\psi = \Psi, \quad \frac{dq}{dt} = \Psi_1, \quad q = \Phi$$

gegeben sind.  $\Psi$  ist eine Function von  $x$  und  $r$ , die beiden anderen Grössen  $\Psi_1$  und  $\Phi$  sind constant.

Der partiellen Differentialgleichung genügt die particulare Lösung<sup>1)</sup>:

$$\psi = (A \cos px + B \sin px) P(r) e^{-m^2 t},$$

in welcher die Function  $P(r)$  die Differentialgleichung:

$$0 = \frac{dP(r)}{dr^2} + \frac{8}{r} \frac{dP(r)}{dr} + q^2 P(r)$$

erfüllt, während  $A$  und  $B$  constante Grössen bedeuten; die Parameter  $m$ ,  $p$ ,  $q$  sind durch die Gleichung:

$$m^2 q = (p^2 + q^2) \eta$$

miteinander verbunden. Durch Integration ergibt sich:

$$P(r) = S(qr) + D Q(qr),$$

worin  $D$  eine constante Grösse ist; dagegen sind  $S$  und  $Q$  die Functionen:

$$S(qr) = \int_{-1}^{+1} dz \sqrt{1 - z^2} e^{i q r z},$$

$$Q(qr) = S(qr) \int_1^{\infty} \frac{dr}{r^3 (S(qr))^2};$$

der letzteren kann auch die Form:

$$Q(qr) = \int_1^{\infty} dz \sqrt{z^2 - 1} e^{i q r z}$$

gegeben werden, wenn das Vorzeichen der Grösse:

$$iq = q \sqrt{-1} = \sqrt{p^2 - \frac{q}{\eta} m^2}$$

1) O. E. Meyer, Wied. Ann. 32. p. 647. 1887.

so gewählt werden kann, dass ihr reeller Theil negativ ausfällt.

Für unsere jetzige Aufgabe, die Bewegung der Flüssigkeit im Inneren des Cylinders zu berechnen, fällt die Function  $Q$ , welche bei einer früheren Untersuchung<sup>1)</sup> über die Bewegung der ausserhalb befindlichen Flüssigkeit allein zu verwenden war, ganz fort. Denn sie genügt nicht der Bedingung, dass sie für  $r=0$  verschwinden soll. Diese Eigenschaft besitzt aber die Function  $S$ . Demnach ist  $D=0$  und:

$$P(r) = S(qr) = \int_{-1}^{+1} dz \sqrt{1-z^2} e^{iqrz} = \int_{-1}^{+1} dz \sqrt{1-z^2} \cos qrz.$$

Die Bestimmung der übrigen Constanten gestaltet sich verschieden, je nachdem die particulare Lösung eine Bewegung darstellt, welche der Apparat und die Flüssigkeit gemeinsam ausführen, oder aber eine solche Bewegung, dass allein die Flüssigkeit an ihr theilnimmt, ohne dass der Apparat mitbewegt wird.

Untersuchen wir zunächst ein particulares Integral der ersteren Art, so muss der entsprechende Winkel  $\varphi$  durch eine Formel von der Gestalt:

$$\varphi = -\frac{C}{m^2} e^{-m^2 t}$$

und die Winkelgeschwindigkeit des Apparates durch:

$$\frac{d\varphi}{dt} = C e^{-m^2 t}$$

dargestellt werden können, wo  $C$  constant ist und  $m$  den früheren Werth hat. Es ist aber sofort klar, dass wir der Forderung, es solle sowohl für  $r=R$  als auch für  $x=\pm c$ :

$$\psi = \frac{d\varphi}{dt}$$

gemacht werden, nicht durch die angenommenen Werthe der beiden Functionen  $\psi$  und  $\varphi$  genügen können; wenigstens ist es unmöglich, so lange wir uns auf eine einzige particulare Lösung beschränken.

Wohl aber gelingt der Versuch, durch eine unendliche Reihe von particularen Integralen den nothwendigen Bedin-

1) O. E. Meyer, l. c. p. 648.

gungen Rechnung zu tragen. Wir setzen also, um zunächst den Bedingungen für  $x = \pm c$  zu genügen, ein Glied an, in welchem  $q = 0$  angenommen wird, und setzen darauf für den Parameter  $p$  der Reihe nach die Werthe:

$$p = \frac{\pi}{2c}, \quad \frac{3\pi}{2c}, \quad \frac{5\pi}{2c}, \dots, \frac{2n-1}{2} \frac{\pi}{c}, \dots,$$

so erhalten wir die Reihe:

$$\psi = \left\{ C \frac{\cos px}{\cos pc} + \sum B_n \sin \left( \frac{2n-1}{2} \frac{c-x}{c} \pi \right) S(qr) \right\} e^{-m^2 t},$$

in welcher das Summenzeichen sich auf alle positiven ganzzahligen Werthe von  $n$  bezieht; die Bezeichnung ist so gewählt, dass die Bedeutung von  $p$  und  $q$  fortan durch die Formeln:

$$p^2 = \frac{q}{\eta} m^2, \quad q^2 = \frac{q}{\eta} m^2 - \left( \frac{2n-1}{2} \frac{\pi}{c} \right)^2$$

bestimmt sein soll. Durch die Summe dieser Reihe, welche der Bedingung, für  $x = \pm c$  von  $r$  unabhängig zu werden, bereits genügt, können wir auch erreichen, dass sie für  $r = R$  von  $x$  unabhängig werde, sobald wir die Constanten  $B_n$  aus folgender, nach trigonometrischen Functionen fortschreitenden Reihenentwicklung:

$$C \left( 1 - \frac{\cos px}{\cos pc} \right) = \sum B_n \sin \left( \frac{2n-1}{2} \frac{c-x}{c} \pi \right) S(qR)$$

bestimmen. So erhält man die Formel:

$$\psi = CF(m, x, r) e^{-m^2 t},$$

in welcher:

$$F(m, x, r) = \frac{\cos px}{\cos pc} + \sum b \sin \left( \frac{2n-1}{2} \frac{c-x}{c} \pi \right) \frac{S(qr)}{S(qR)}$$

$$\text{und} \quad b = \frac{1}{(2n-1)\pi} \cdot \frac{16p^2 c^2}{4p^2 c^2 - (2n-1)^2 \pi^2} = \frac{4}{2n-1} \frac{p^2}{\pi q^2}$$

gesetzt ist, als Ausdruck der gesuchten Function, welche den Bedingungen, sowohl für  $x = \pm c$ , als auch für  $r = R$  den Werth:

$$\psi = \frac{dq}{dt} = C e^{-m^2 t}$$

anzunehmen, Genüge leistet.

Der in dieser particularen Lösung enthaltene Parameter  $m$  und die von ihm abhängigen Grössen  $p$  und  $q$  werden bestimmt durch Einsetzen von  $\varphi$  und  $\psi$  in die Dif-



ferentialgleichung, welche sich auf die Bewegung des Apparates bezieht. So erhält man die Gleichung:

$$0 = Mm^2 + \frac{r}{m^2} + \pi \eta R^4 p \operatorname{tg} pc - 2\pi \eta \sum b \Theta(R),$$

in welcher:

$$\Theta(r) = \frac{1}{S(qr)} \left\{ \frac{4cr^3}{(2n-1)\pi} \cdot \frac{dS(qr)}{dr} - \frac{2n-1}{c} \pi \int_0^r dr r^3 S(qr) \right\}$$

gesetzt ist. Dieser Ausdruck lässt sich wesentlich vereinfachen durch Benutzung der Differentialgleichung:

$$0 = \frac{d^2 S(qr)}{dr^2} + \frac{3}{r} \frac{dS(qr)}{dr} + q^2 S(qr),$$

aus welcher durch Integration die Beziehung:

$$0 = r^3 \frac{dS(qr)}{dr} + q^2 \int_0^r S(qr) r^3 dr$$

folgt. So ergibt sich:

$$\Theta(r) = bc R^3 S'(qr),$$

wenn:

$$S'(qr) = \frac{1}{S(qr)} \frac{dS(qr)}{dr}$$

gesetzt wird. Wir haben also schliesslich zur Bestimmung von  $m$  die Gleichung:

$$0 = Mm^2 + \frac{r}{m^2} + \pi \eta R^4 p \operatorname{tg} pc - 2\pi \eta c R^3 \sum b^2 S'(qr),$$

in welcher, wie schon oben, gesetzt ist:

$$b = \frac{4}{2n-1} \frac{p^3}{\pi q^3}; \quad q^2 = p^2 - \left( \frac{2n-1}{2} \frac{\pi}{c} \right)^2; \quad p^2 = \frac{g}{\eta} m^2.$$

Ehe wir die Werthe von  $m$  aufsuchen, welche dieser Gleichung genügen, betrachten wir, um die Theorie nicht unvollständig zu lassen, die Bewegungen, welche die Flüssigkeit unabhängig von dem Apparate ausführen kann. Diese Bewegungen werden durch particulare Auflösungen von der Form:

$$\psi = A \sin \left( \nu \frac{x}{c} \pi \right) S(\kappa r) e^{-\mu^2 t}$$

dargestellt, wenn  $\nu$  eine ganze Zahl und  $\kappa$  ein Parameter ist, welcher durch die Gleichung:

$$0 = S(\kappa R)$$

bestimmt wird, während beide Grössen mit  $\mu$  durch die Formel:

$$\mu^2 = \frac{\eta}{\varrho} \left( \kappa^2 + \left( \nu \frac{\pi}{c} \right)^2 \right)$$

verbunden sind.  $A$  ist eine Constante, welche vorläufig unbestimmt bleibt. Dass Bewegungen, welche die Flüssigkeit in der durch diese Formeln angedeuteten Weise ausführt, keinen Einfluss auf den Apparat ausüben können, ist leicht ohne Rechnung einzusehen; denn an den Wandungen des hohlen Cylinders ist überall  $\psi = 0$ , und die auf die obere Hälfte des Apparates wirkende Reibung hält der auf die untere ausgeübten das Gleichgewicht.

Vereinigen wir alle particularen Lösungen, so erhalten wir als vollständigen Werth der Winkelgeschwindigkeit eines Flüssigkeitstheilchens die doppelten Summen:

$$\psi = \sum C F(m, x, r) e^{-m^2 t} + \sum \sum A \sin \left( \nu \frac{x}{c} \pi \right) S(xr) e^{-\mu^2 t};$$

hierin ist:

$$F(m, x, r) = \frac{\cos p x}{\cos p c} + \sum (-1)^{n+1} b \cos \left( \frac{2n-1}{2} \frac{x}{c} \pi \right) \frac{S(qr)}{S(qR)},$$

und es sind die Summen über alle positiven ganzen Zahlen  $n$  und  $\nu$ , sowie über alle Wurzeln  $m$  und  $\kappa$  der angegebenen transcendenten Gleichungen auszudehnen. Für die Winkelgeschwindigkeit des Apparates und den Werth des Drehungswinkels  $\varphi$  erhalten wir die einfacheren Formeln:

$$\frac{d\varphi}{dt} = \sum C e^{-m^2 t}, \quad \varphi = - \sum \frac{C}{m^2} e^{-m^2 t}.$$

Die bis jetzt als willkürlich angesehenen constanten Factoren  $C$  und  $A$ , welche für jedes einzelne Glied einen von den übrigen verschiedenen Werth annehmen können, müssen aus den für  $t = 0$  geltenden Bedingungen des Anfangszustandes bestimmt werden. Das kann für die Constanten  $A$  sehr leicht nach bekannten Methoden geschehen, sodass wir erhalten:

$$Ac \int_0^R dr r^3 (S(xr))^2 = \int_{-c}^c dx \sin \left( \nu \frac{x}{c} \pi \right) \int_0^R dr r^3 \psi S(xr).$$

Dass dieses Verfahren hier zulässig ist, erkennen wir zunächst aus der Bemerkung, dass das Integral:

$$\int_{-c}^c dx F(m, x, r) \sin \left( \nu \frac{x}{c} \pi \right) = 0$$

ist, weil  $F(m, x, r)$  eine gerade Function von  $x$  ist; ferner ist, wenn  $\kappa_1$  und  $\kappa_2$  zwei verschiedene Wurzeln der Gleichung:

$$S(\kappa R) = 0$$

sind, auch das Integral:

$$\int_0^R dr r^3 S(\kappa_1 r) S(\kappa_2 r) = 0.$$

wie leicht aus der Differentialgleichung bewiesen werden kann; und endlich ist bekanntlich:

$$\int_{-c}^c dx \sin\left(r \frac{x}{c} \pi\right) \sin\left(r' \frac{x}{c} \pi\right) = 0,$$

wenn  $\nu$  und  $\nu'$  voneinander verschiedene ganze Zahlen sind.

Zur Bestimmung der Constanten  $C$  dient ausser diesen noch folgende Formel:

$$(p_1^2 - p_2^2) \int_{-c}^c dx \int_0^R dr r^3 F(m_1, x, r) F(m_2, x, r) \\ = \frac{1}{2} R^4 (p_1 \operatorname{tg} p_1 c - p_2 \operatorname{tg} p_2 c) - R^3 c \sum (b_1^2 S'(q_1 R) - b_2^2 S'(q_2 R)),$$

in welcher:

$$b_1 = \frac{4}{2n-1} \frac{p_1^2}{\pi q_1^2}, \quad b_2 = \frac{4}{2n-1} \frac{p_2^2}{\pi q_2^2}$$

gesetzt ist. Wenn nun  $m_1$  und  $m_2$  beide der zur Bestimmung von  $m$  aufgestellten Gleichung genügen, so ist:

$$\int_{-c}^c dx \int_0^R dr r^3 F(m_1, x, r) F(m_2, x, r) = \frac{1}{2\pi\varrho} \left\{ \frac{\pi}{m_1^2 m_2^2} - M \right\},$$

falls  $m_1$  und  $m_2$  voneinander verschieden sind. Somit ist durch die Formel:

$$C \left\{ 2\pi\varrho \int_{-c}^c dx \int_0^R dr r^3 (F(m, x, r))^2 + M - \frac{\pi}{m^2} \right\} \\ = 2\pi\varrho \int_{-c}^c dx \int_0^R dr r^3 \Psi F(m, x, r) + M \Psi_1 + \frac{\pi}{m^2} \Phi$$

auch  $C$ , die letzte der Constanten bestimmt; und damit sind die gesuchten Functionen, die Winkelgeschwindigkeit  $\psi$  der Flüssigkeit und der Ablenkungswinkel  $\varphi$  des Apparates, vollständig gefunden.

Um die Natur dieser Functionen übersehen zu können, haben wir die Wurzeln  $m$  der Gleichung:

$$0 = M m^2 + \frac{r}{m^2} + \pi \eta R^4 p \operatorname{tg} p c - 2 \pi \eta c R^3 \sum b^2 S'(q R)$$

zu untersuchen. Die hier vorkommende Function  $S(qr)$  nähert sich mit wachsendem Werthe ihres Arguments, wie die Differentialgleichung für  $r = \infty$  erkennen lässt, der Proportionalität mit  $\cos qr$ ; es ist also für grosse Werthe von  $R$  annäherungsweise:

$$S'(qr) = -q \operatorname{tg} q R.$$

Hieraus erkennen wir, dass die beiden letzten Glieder obiger Gleichung einander sehr ähnlich gebildet sind, und dürfen schliessen, dass beide die Eigenschaft besitzen, für gewisse Werthe ihrer Argumente  $\infty$  zu werden und bei weiterem Wachsen des Arguments unmittelbar darauf den Werth  $-\infty$  anzunehmen. Diese Werthe sind für die Function  $p \operatorname{tg} p c$  durch:

$$p = \frac{2n-1}{2} \frac{\pi}{c} \quad \text{oder} \quad q = 0$$

gegeben; für die andere Function sind es die Werthe, für welche  $S(qr)$  verschwindet; auch diese Werthe sind sämmtlich reell. Lassen wir also in der Function, welche die rechte Seite unserer Gleichung bildet,  $m$  und die von ihm abhängenden Grössen:

$$p^2 = \frac{q}{\eta} m^2, \quad q^2 = p^2 - \left( \frac{2n-1}{2} \frac{\pi}{c} \right)^2$$

von 0 bis  $\infty$  auf reellem Wege stetig wachsen, so treffen wir in regelmässiger Wiederkehr Stellen, an denen die Function  $\infty$  und gleich darauf  $-\infty$  wird. Zwischen je zwei solchen Stellen muss ein Punkt liegen, an welchem die betrachtete Function durch 0 geht. So finden wir unendlich viele reelle positive Wurzeln  $m$ , neben welchen die ihrem absoluten Werthe nach gleichen negativen unberücksichtigt bleiben dürfen.

Bei dieser Beweisführung ist freilich zu beachten, dass zugleich mit  $\operatorname{tg} p c$  auch der Factor des letzten Gliedes, in welchem:

$$b = \frac{4}{2n-1} \frac{p^2}{\pi q^2}$$

ist, den Werth  $\infty$  erreicht, und zwar ist der Werth der Grösse  $b^2 S'(qR)$  von derselben Ordnung ( $q^{-2}$ ) des Unendlichen, wie der von  $\operatorname{tg} pc$ . Ein Wechsel des Vorzeichens findet hier nicht statt. Demnach gilt die soeben aufgestellte Behauptung über den Verlauf der Function nicht allgemein, aber doch unter der Bedingung, dass die Höhe  $2c$  des cylindrischen Gefässes gering ist im Vergleiche zu seinem Halbmesser  $R$ . Diese Bedingung war bei Hrn. Mützel's Versuchen erfüllt.

Ausser den unendlich vielen reellen  $m$  genügen der Gleichung im allgemeinen noch vier complexe von der Form

$$m = a + bi, \quad a - bi, \quad -a + bi, \quad -a - bi,$$

wo  $a$  und  $b$  reell und positiv sind. Auch diese können unter Umständen, welche in unserem Falle nicht zutreffen, reell werden; niemals aber können mehr als vier complexe Wurzeln  $m$  auftreten. Der Beweis für diese Thatsache kann auf dieselbe Weise erbracht werden, wie ich es früher<sup>1)</sup> für ähnliche transcendente Gleichungen gethan habe.

Diesen complexen Werthen des Parameters entsprechen particulare Lösungen, welche die Functionen:

$$e^{-(a^2 - b^2)t} \cos 2abt \quad \text{und} \quad e^{-(a^2 - b^2)t} \sin 2abt$$

enthalten, also periodische Schwingungen darstellen, deren Schwingungsdauer  $T$  und logarithmisches Decrement  $\lambda$  durch die Formeln:

$$2abT = \pi, \quad (a^2 - b^2)T = \lambda$$

bestimmt sind. Die anderen particularen Lösungen beziehen sich auf die nichtperiodischen Bewegungen, welche mit wachsender Zeit rascher abnehmen und daher bald nach dem Beginne des Versuches zur Ruhe gelangen. Diese particularen Lösungen kommen daher für die Berechnung der Beobachtungen nicht in Betracht.

Um die Schwingungszeit und das Decrement für die periodischen Bewegungen zu berechnen, haben wir in unserer Gleichung z. B.  $m = a + bi$ , also:

$$m^2 = \frac{\lambda + \pi i}{T}, \quad p^2 = \frac{\eta}{T} \frac{\lambda + \pi i}{T}$$

1) O. E. Meyer, Journ. f. r. u. ang. Math. 62. p. 201. 1863.

und:  $q^2 = \frac{q}{\eta} \frac{\lambda + \pi i}{T} - \left( \frac{2n-1}{2} \frac{\pi}{c} \right)^2 = \frac{q}{\eta} T (w + vi)^2$

zu setzen, falls wir  $v$  und  $w$  durch die Formeln:

$$v^2 - w^2 = h^2 T - \lambda, \quad 2vw = \pi$$

bestimmen, wo zur Abkürzung:

$$h = \frac{2n-1}{2} \frac{\pi}{c} \sqrt{\frac{\eta}{q}}$$

geschrieben ist. Die Function:

$$\operatorname{tg} pc = \operatorname{tg} \left( (a + bi) c \sqrt{\frac{q}{\eta}} \right)$$

nähert sich mit wachsendem  $c$  dem Grenzwerthe  $i$ , welchen ich für sie einführen darf, wenn die Function:

$$e^{-2bc\sqrt{q/\eta}}$$

gegen 1 vernachlässigt werden kann. Ebenso setze ich unter der Voraussetzung eines grossen Werthes von  $R$ :

$$S'(qr) = -q \operatorname{tg} qR = -qi = (v - wi) \sqrt{\frac{q}{\eta T}}.$$

Dadurch verschwinden aus der Gleichung alle transcendenten Functionen, und sie lässt sich in folgende Form bringen:

$$0 = M \frac{\lambda + \pi i}{T} + \tau T \frac{\lambda - \pi i}{\pi^2 + \lambda^2} + \pi \sqrt{\eta q} R^4 (ai - b) \\ - 32 \sqrt{\frac{\eta q}{T}} c R^3 \sum \frac{(\lambda + \pi i) (\lambda - \pi i - h^2 T) (v + wi)}{\pi (2n-1)^2 (v^2 + w^2)^3}.$$

Zerlegt man diese Formel in ihren reellen und in ihren imaginären Theil, so erhält man zwei Gleichungen, aus welchen  $a$  und  $b$  oder  $\lambda$  und  $T$  berechnet werden könnten.

Da ich aber nur das Ziel verfolge, eine Formel herzuleiten, welche zur Berechnung des Reibungscoefficienten  $\eta$  aus den beobachteten Werthen von  $\lambda$  und  $T$  dienen kann, so verzichte ich auf die Durchführung dieser Rechnung. Für unseren Zweck ist es vorthailhaft, das Drehungsmoment  $\tau$  aus den Formeln fortzuschaffen. Da nämlich der Apparat mit seinem flüssigen Inhalt an zwei Fäden aufgehängt war und unter dem Einflusse der Schwere hin und her schwang, so hat  $\tau$  bei jedem Versuche einen anderen Werth. Wir multipliciren daher den reellen Theil der Formel mit  $\pi$ , den imaginären mit  $\lambda$  und addiren beide; dadurch erhalten wir eine neue Formel, welche ich nicht vollständig angeben

will. Ich vernachlässige nämlich das Quadrat der kleinen Grösse  $\lambda$ , deren Werth bei Hrn. Mützel's Versuchen zwischen 0,15 und 0,20 lag, und erhalte die Formel:

$$2 M \lambda = \sqrt{\eta \varrho} T \left\{ R^4 \sqrt{\frac{(\pi - \lambda)^3}{2}} + 2 c R^3 K \right\},$$

in welcher die Grösse  $K$  die Bedeutung hat, dass:

$$K = \sum \left( \frac{4}{2^n - 1} \right)^2 \frac{(\pi^2 - 3 \lambda h^2 T) w - \pi (2 \lambda + h^2 T) v}{(v^2 + w^2)^3}$$

ist. Nach dieser Formel kann zunächst  $\sqrt{\eta \varrho} T$  und daraus der Reibungscoefficient  $\eta$  berechnet werden.

Man lässt zunächst das letzte, von der Höhe  $2c = \delta$  abhängige Glied fort, um einen angenähert richtigen Werth von  $\eta$  zu erhalten. Mit diesem berechnet man  $h$  für  $n = 1, 2, 3$  u. s. w., löst dann die beiden Gleichungen auf, welche  $v$  und  $w$  bestimmen, und berechnet so viele Glieder der Reihe  $K$ , wie erforderlich scheinen, um einen hinlänglich genauen Werth von  $\eta$  zu erhalten. Nöthigenfalls wiederholt man diese Rechnung.

Die Uebereinstimmung dieser Formeln mit den Ergebnissen der Beobachtungen hat Hr. Mützel nachgewiesen. Aus seinen Zahlen ergibt sich gleichfalls, dass die eingeführten Vernachlässigungen zulässig waren. Annäherungsweise ist:

$$b^2 = ab = \frac{\pi}{2T}, \text{ also } 2bc \sqrt{\frac{\varrho}{\eta}} = c \sqrt{\frac{2\pi\varrho}{\eta T}}.$$

Setzt man hierin  $c = 1,23 \text{ cm}$ ,  $\varrho = 1$ ,  $\eta = 0,010 \square \text{ cm}$ ,  $T = 28,5 \text{ Secunden}$ , so findet man den Zahlenwerth 5,78; es ist aber:

$$e^{-5,78} = 0,003$$

also wirklich, wie angenommen wurde, zu vernachlässigen.



## II. Ueber innere Reibung von Flüssigkeiten; von Kurt Mützel.

### Einleitung.

Die Methoden, welche bisher angewendet worden sind, um die innere Reibung flüssiger Körper zu bestimmen, sind Beobachtungen oscillirender Schwingungen und Beobachtungen von Durchflusszeiten durch capillare Röhren. Zur ersten Classe gehört zunächst die ältere Coulomb'sche Methode, sodann die Abänderung derselben durch Maxwell. Sehr verwandt damit ist die Untersuchungsart, welche Piotrowski auf Vorschlag von Helmholtz anwandte, indem derselbe aus den Schwingungen einer die betreffende Flüssigkeit enthaltenden Hohlkugel die Reibung zu ermitteln suchte. Ebenfalls als eine Abänderung der ursprünglichen Coulomb'schen kann die von Hrn. Prof. O. E. Meyer herührende Methode bezeichnet werden, welche darin besteht, dass die Schwingungen eines Hohlcyinders beobachtet werden, welcher mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt ist. — Da dieselbe bis jetzt noch nirgends angewendet worden ist, jedoch mit Rücksicht auf die erreichbare Genauigkeit der theoretischen Behandlung grosse Vorzüge hat, so unternahm ich es, sie auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen. Als Untersuchungsstoff wählte ich dazu Salzlösungen und hatte als Ziel dabei zweierlei im Auge. Einmal wollte ich der Frage, welche bisher mit Ausnahme der Brückner'schen<sup>1)</sup> Versuche fast gar nicht beachtet worden war, näher treten, wie sich nämlich der Reibungscoëfficient eines Lösungsgemisches zu den Coëfficienten der Einzellösungen verhält, dann aber wollte ich untersuchen, in welcher Weise die Reibungsconstante einer Lösung von den Bestandtheilen derselben abhängig ist. — Die dazu nöthigen Beobachtungen führte ich im Wintersemester 1889/90 und im Sommersemester 1890 im physikalischen Institut der Universität Breslau aus.

1) Brückner, Ueber innere Reibung von Salzlösungen. Halle 1890.

Bei Abfassung meiner Arbeit hat mich mein hochverehrter Lehrer, Hr. Geh. Rath Prof. Dr. O. E. Meyer wiederholt aufs freundlichste unterstützt. Ich gestatte mir an dieser Stelle ihm hierfür, sowie für die Bereitwilligkeit, mit der er mir die Mittel des Institutes zur Verfügung stellte, meinen aufrichtigsten und herzlichsten Dank zu sagen.

#### § 1. Beschreibung der Beobachtungsmethode und des Apparates.

Wie bereits erwähnt, war die Methode, welche ich bei meinen Versuchen anwandte, eine Abänderung der früheren Coulomb'schen mit schwingenden Scheiben, indem ich die logarithmischen Decremente der Schwingungsamplituden eines Hohlcyinders beobachtete, welcher vollständig mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt wurde. Es liegt dieser Methode die Anschauung zu Grunde, dass die innen befindliche Flüssigkeit vermöge ihrer grossen Trägheit bestrebt ist, ihren Platz im Raum unverändert beizubehalten, während der umgebende Cylinder in hin und her gehende Rotationsbewegungen gesetzt, der Flüssigkeit einen Theil seiner Bewegung mittheilt, wodurch er selbst allmählich in seiner eigenen Bewegung gehemmt wird. Je nach der Stärke der Geschwindigkeitsübertragung von einer Flüssigkeitsschicht zur nächstbenachbarten wird entweder die ganze Flüssigkeit oder nur ein Theil derselben von dem schwingenden Cylinder mitgeführt. Die von letzterem ausgeführten Schwingungsamplituden bilden eine fallende geometrische Reihe. Die Amplituden werden mittelst der Spiegelablesung mit Fernrohr und Scala beobachtet, darnach wird der Logarithmus des Exponenten der Reihe, d. h. das logarithmische Decrement berechnet, welches alsdann zur Bestimmung des Reibungscoefficienten dient.

Der Apparat, welcher bifilar an dünnen Messingdrähten aufgehängt wurde, bestand aus einem niedrigen Hohlcyylinder, dessen Rand aus Messing gearbeitet war, während der Boden durch eine eingesetzte Spiegelglasscheibe gebildet wurde. Dies geschah, um zu jeder Zeit in das Innere des Apparates sehen zu können, was sowohl für das Füllen als für die Controle hinsichtlich etwaiger entstandener Luftbläschen

als durchaus nothwendig erschien. Den oberen Verschluss bildete eine Messingscheibe, welche mit vier Schrauben an den etwas breiteren, nach aussen überragenden oberen Cylinderrand angeschraubt wurde. In der Mitte hatte diese Deckschraube eine Oeffnung zum Einschrauben des an einer Axe befestigten Spiegels. Letzterer trug an seinem oberen Ende zwei Haken, mit denen der ganze Apparat an ein Aufhängestück gehängt wurde, in welchem die beiden Drähte festgeklemmt waren; die oberen Enden der letzteren waren in einem Torsionskreis befestigt. Die Axe des Spiegels war durchbohrt und mit einem kleinen Hahne versehen, welcher beim Einschrauben des Spiegels in den gefüllten Cylinder zur Vermeidung von Druck geöffnet, während der Beobachtung jedoch geschlossen wurde.

Der innere Durchmesser des Hohlcyinders war = 19,79 cm  
die Höhe desselben . . . . . = 2,46 „

In einer Entfernung von 2,5 m vor dem Spiegel befand sich das Beobachtungsfernrohr mit einer in Millimeter getheilten Scala. Anfangs benutzte ich eine gerade Scala und musste demnach alle abgelesenen Tangenten vermittelst einer zu diesem Zweck angelegten Correctionstabelle auf Bogen reduciren.

Später verwandte ich eine Kreisscala, deren Radius 2500 mm war, sodass die abgelesenen Scalentheile direct den Ausschlag angaben.

Bei allen Beobachtungen habe ich nur die ganzen Amplituden in dem Intervall von 900 mm und 150 mm verwendet, weil diese die Constanz des logarithmischen Decrementes am besten zeigten; ich machte jedesmal vier bis sechs Reihen von Beobachtungen, nahm in jeder den Mittelwerth der Decrementes und aus diesen Mittelwerthen den Hauptmittelwerth, den ich der weiteren Berechnung zu Grunde legte.

Gegen Luftströmungen wurde der Apparat dadurch geschützt, dass er seine Schwingungen in einem allseitig geschlossenen Glaskasten ausführte, aus welchem jedoch der Spiegel herausragte.

Eine elastische Nachwirkung der Drähte infolge der Torsion beim Schwingen war kaum vorhanden, was daran lag, dass die Drähte sehr dünn und die Ausschlagswinkel

nicht allzugross waren. Auch suchte ich es einzurichten, dass jedesmal die Anfangsamplituden gleich gross wurden, wie es Schmidt<sup>1)</sup> in seiner Dissertation über innere Reibung fester Körper verlangt. Um diese Forderung leicht und sicher zu erreichen, wurde der Apparat zum Schwingen mittelst eines Magnets gebracht, welcher einen unter dem Spiegel befestigten kleinen Eisenstift anzog.

## § 2. Bestimmung des Trägheitsmomentes des Reibungsapparates.

Bevor ich die beabsichtigten Versuche ausführte, musste ich das Trägheitsmoment des Apparates und zur Bestimmung dieses zunächst das Torsionsmoment der Drähte sowie das Drehungsmoment der bifilaren Aufhängung kennen lernen. Ich erreichte dies durch die von G. v. Piotrowski<sup>2)</sup> angewandte Methode, indem ich ausser den Schwingungen des Reibungsapparates noch die eines Hilfsapparates bei unifilarer und bifilarer Aufhängung beobachtete. Der Hilfsapparat bestand aus einer horizontal aufzuhängenden flachen Messingstange, an welche senkrecht in ihrer Mitte eine den Spiegel tragende Axe angeschraubt war. Der Spiegel hatte zwei kleine Haken zur Befestigung an das Aufhängestück. Auf der Stange ragten in zwei verschiedenen Entfernungen vom Mittelpunkte je zwei feine Stahlstifte hervor, welche die auf die Stange aufgesetzten, genau cylindrisch gearbeiteten Gewichte festhalten sollten. Letztere trugen in ihren Böden eine den Stiften entsprechende feine Bohrung, und zwar genau in der Mitte, sodass die Entfernung der Mitte der Stifte von der Mitte der Aufhängungsaxe auch die Entfernung der Schwerpunkte der aufgesetzten Gewichte von der Umdrehungsaxe des Apparates war. — Die Schwingungszeiten wurden mit Hülfe der Spiegelablesung bestimmt; indem ich die Beobachtungen über mehrere hundert Schwingungen ausdehnte, erhielt ich die Zeiten bis auf den 1000. Theil einer Secunde genau.

Die Theorie, nach welcher das Trägheitsmoment berech-

1) P. M. Schmidt, Ueber innere Reibung fester Körper. Inaug.-Diss. Breslau. 1877. — Wied. Ann. 2. p. 48, 241. 1877.

2) Helmholtz u. v. Piotrowski, Wien. Ber. 40. p. 616. 1860.

net wurde, ist folgende. Wenn die hin und hergehenden Schwingungen bei bifilarer Aufhängung stattfinden, so ist die Differentialgleichung dieser Bewegung:

$$M \frac{d^2 w}{dt^2} = - \left( aG + \frac{2b}{L} \right) w.$$

Darin bedeutet:

$M$  das Trägheitsmoment der schwingenden festen Theile,

$w$  den Ablenkungswinkel von der Ruhelage,

$t$  die Zeit,

$a$  das Drehungsmoment der bifilaren Aufhängung,

$G$  das Gewicht der aufgehängten festen Theile,

$b$  das Torsionsmoment des Drahtes für die Längeneinheit,

$L$  die Länge jedes der beiden Aufhängungsdrähte.

Bezeichnet  $T$  die Schwingungsdauer, so ist:

$$T = \pi \sqrt{\frac{M}{aG + \frac{2b}{L}}}.$$

Für zwei verschiedene Entfernungen  $r'$  und  $r''$  der Schwerpunkte der Hülfgewichte von der Umdrehungsaxe erhält man ein  $T'$  und  $T''$  und daraus den Werth von  $(aG + 2b/L)$ , worin noch  $a$  und  $b$  einzeln zu bestimmen sind. Zunächst findet man  $b$  durch Schwingungen des Hülfsapparates bei unifilarer Aufhängung mittelst der Gleichung:

$$M \frac{d^2 w}{dt^2} = - \frac{b}{l} w,$$

in welcher  $l$  die Länge des Drahtes ist, während die übrigen Buchstaben ihre frühere Bedeutung beibehalten. Die Schwingungszeit  $\tau$  ist hier  $\tau = \pi \sqrt{IM/b}$  und für zwei verschiedene Entfernungen  $r'$  und  $r''$  erhält man ein  $\tau'$  und  $\tau''$ , woraus sich  $b$  ergibt. Damit ist auch  $a$  bestimmt. Mit Hülfe dieser Werthe findet man das Trägheitsmoment bei bifilarer Aufhängung aus der Gleichung:

$$M = \left( aG + \frac{2b}{L} \right) \frac{T^2}{\pi^2},$$

worin jetzt unter  $G$  das Gewicht des Reibungsapparates zu verstehen ist und  $T$  aus Schwingungsversuchen mit diesem ermittelt werden muss, bei unifilarer Aufhängung aus der Gleichung  $M = b T^2 / l \pi^2$ .

Die für die Berechnung nothwendigen Werthe in Bezug auf den Hilfsapparat und den Reibungsapparat sind folgende:

### I. Hilfsapparat:

das Gewicht des Apparates incl. Spiegel . . . . .	= 183,63	g
das Aufhängestück . . . . .	= 5,22	"
jedes der Gewichte = 401,03 g, also 2 m . . . . .	= 802,06	"
der ganze Hilfsapparat oder $G$ . . . . .	= 990,91	"
Entfernung der weiteren Stifte von der Umdrehungsaxe $r'$ =	12,71	cm
" " " " " " " " " " " " $r''$ =	6,36	"
Drahtlänge bei unifilarer Aufhängung $l$ . . . . .	= 153,9	"
Schwingungszeit $\tau'$ . . . . .	= 119,4058	sec.
Schwingungszeit $\tau''$ . . . . .	= 65,5685	"
Drahtlänge bei bifilarer Aufhängung $L$ . . . . .	= 185,9	cm
Schwingungszeit $T'$ . . . . .	= 48,1008	sec.
Schwingungszeit $T''$ . . . . .	= 26,4261	"

### II. Reibungsapparat:

das Gewicht incl. Spiegel . . . . .	= 1248,77	g
das Aufhängestück . . . . .	= 5,22	"
mithin das ganze Gewicht $G$ . . . . .	= 1253,99	"
die Schwingungsdauer bei unifilarer Aufhängung . . .	= 88,1467	sec.
" " " bifilarer " . . .	= 32,6478	"

Mit Hülfe dieser Werthe ergibt sich:

$$aG + 2b/L = 593,92$$

$$b = 14821,9$$

$$a = 0,43844$$

Darnach erhalte ich aus der Formel  $M = (aG + 2b/L)T^2/\pi^2$ :

$$M = 76285$$

und aus der Formel  $M = bT^2/l\pi^2$ :

$$M = 75818.$$

Die Differenz beider Werthe beträgt 466, was einer Abweichung der Werthe von einander um 0,6 Proc. entspricht. Der Mittelwerth aus beiden  $M$ , welcher von denselben nur um 0,3 Proc. abweicht, und den ich den weiteren Berechnungen zu Grunde lege, ist:

$$M = 76052 \text{ (g-cm}^2\text{-sec.)}$$

### § 3. Bestimmung des Widerstandes beim Schwingen in der Luft.

Wenn der Reibungsapparat in Schwingungen gesetzt ist, so rührt die fortwährende Hemmung seiner Bewegungen

nicht allein von der Flüssigkeitsreibung im Inneren desselben her, sondern hat auch zum Theil ihren Grund in der inneren Reibung und dem Widerstande der äusseren Luft, sowie der inneren Reibung der Aufhängungsdrähte. Von den gefundenen logarithmischen Decrementen bei der Flüssigkeitsreibung ist daher ein Correctionsglied abzuziehen, welches die Grösse dieser letzteren Hemmungen angibt. Um dieses zu ermitteln, liess ich den Apparat leer schwingen und bestimmte das logarithmische Decrement der aufeinander folgenden Amplituden. Da hierbei die Schwingungen nur sehr langsam abnahmen, verzeichnete ich die Umkehrpunkte des Fadenkreuzes nur immer nach 10 Schwingungen, sodass jede Amplitude von der vorhergehenden um  $10T$  entfernt war. Dieses Verfahren setzte ich durch 300 Schwingungen fort und erhielt daraus als Hauptmittel sämmtlicher logarithmischer Decimente (in Brigg'schen Logarithmen) den Werth:

$$\epsilon_0 = 0,000\,968.$$

\* Man könnte nun sagen, dass man diesen Werth nicht von den für die Flüssigkeitsreibung gefundenen logarithmischen Decrementen abziehen dürfe, weil darin noch der Widerstand stecke, welcher von der inneren Reibung der im Hohlcylinder befindlichen Luft herrühre. Jedoch diese eingeschlossene Luft übt nicht den geringsten Einfluss auf die Bewegung des Cylinders aus, da sie von demselben vollständig mitgeführt wird und ihre Trägheit viel zu schwach ist, um dem schweren Cylinder irgend ein Bewegungshinderniss entgegensetzen zu können. Dass die innen befindliche Luft vollständig mitgeführt wird, konnte ich mit einem anderen Apparat nachweisen, welcher ähnlich wie der beschriebene gebaut war; er war etwa 10 cm hoch und hatte im Inneren vier verstellbare Scheiben.

#### § 4. Die auf die Temperatur bezügliche Correction und Bestimmung der Wasserreibung.

Da es nicht möglich war, in allen Fällen bei genau derselben Temperatur zu beobachten, weil sich die Zimmertemperatur nicht immer auf constanter Höhe erhalten liess, so mussten die Decimente, welche bei einer etwas höheren



oder niedrigeren Temperatur gefunden waren, auf die beabsichtigte Temperatur reducirt werden. Für diesen Zweck brauchte ich eine Correctionstabelle, welche für jedes Zehntel eines Temperaturgrades die anzubringende Correction angab. Da nun bei den Reibungen der später zu erwähnenden Salzlösungen die Wasserreibung bei weitem den grössten Einfluss hat, so genügte es, für die Wasserreibung eine genaue Correctionstabelle aufzustellen, die dann auch für die Salzlösungen verwendet werden konnte. Diese Verwendung bedingt keinen merklichen Fehler, weil nach den Untersuchungen von Sprung über das Verhalten der Reibung von Salzlösungen zur Temperatur die Vergrößerung oder Verminderung der Reibung des reinen Wassers für  $1^{\circ}$  oder  $2^{\circ}$  Unterschied nur sehr wenig verschieden ist von der Aenderung der Reibung einer Salzlösung. Ueber  $2^{\circ}$  betrug aber bei meinen Beobachtungen niemals die Abweichung von der Versuchstemperatur, für welche ich  $20,0^{\circ}$  C. wählte. Ich berechnete also nach mehrfachen Versuchen mit destillirtem Wasser zwischen  $18^{\circ}$  und  $22^{\circ}$  eine Correctionstabelle, welche ich dann auch für die Salzlösungen benutzte.

Die Schwingungszeit für Wasser bei  $20^{\circ}$  C. betrug 28,570 Sec., das logarithmische Decrement in Brigg'schen Logarithmen war:

$$\epsilon - \epsilon_0 = 0,068\,812 - 0,000\,968 = 0,067\,844.$$

#### § 5. Reibungsversuche mit Salzlösungen.

Zu den Versuchen mit Salzlösungen benutzte ich möglichst reine Salze aus der chemischen Fabrik von Trommsdorf in Erfurt, zum Theil wasserfrei, zum Theil mit Krystallwassergehalt, und zwar:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ .

Von diesen Salzen untersuchte ich ganze, halbe, viertel, achtel und von einigen auch sechzehntel Normallösungen. Ich stellte die Normallösungen in der Weise dar, dass ich die Moleculargewichte der Salze in Grammen auf 1000 g Lösung nahm. Diejenigen Salze, welche luftbeständig sind, wurden mehrere Stunden unter der Luftpumpe getrocknet

und dann in berechneter Menge abgewogen. Von den anderen Salzen löste ich zunächst eine solche Quantität, dass das specifische Gewicht der Lösung jedenfalls grösser war, als das specifische Gewicht der  $\frac{1}{2}$  Normallösung betragen sollte. Mit Hülfe der Gerlach'schen Tabellen der specifischen Gewichte bestimmte ich den Procentgehalt dieser Lösung und berechnete darnach, wieviel Wasser noch zugesetzt werden musste, um die vorläufige Lösung zur  $\frac{1}{2}$  Normallösung zu verdünnen. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes der so gewonnenen Normallösung bot dann immer eine Controle für die Richtigkeit des Verfahrens. Ich fand die specifischen Gewichte mit Hülfe einer in die Lösung eintauchenden Glas-kugel durch Bestimmung des Gewichtsverlustes.

Vor der Bestimmung des logarithmischen Decrementes, sowie nach derselben maass ich die Temperatur der jedesmaligen Lösung durch längeres Eintauchen eines für diesen Zweck angefertigten Thermometers in den gefüllten Cylinder.

Nachdem ich die innere Reibung einfacher Salzlösungen untersucht hatte, stellte ich zunächst aus je zweien derselben Mischungen her, dann mischte ich drei und zuletzt vier Lösungen miteinander. Die specifischen Gewichte der Mischungen waren nicht immer genau gleich dem Mittel aus den specifischen Gewichten der Bestandtheile, da auch beim Vermischen wässriger Salzlösungen miteinander nach Kremers<sup>1)</sup> eine Contraction eintritt. Jedoch sind die von mir gefundenen Abweichungen stets sehr geringfügig gewesen.

#### § 6. Berechnung der Reibungscoëfficienten.

Um aus den beobachteten logarithmischen Decrementen der Schwingungsamplituden den Reibungscoëfficienten zu berechnen, dient die Endformel einer Theorie, welche mein hochverehrter Lehrer, Hr. Prof. Dr. O. E. Meyer, entwickelt hat.<sup>2)</sup> Diese Formel lautet:

$$\eta = \frac{1}{q T} \left[ \frac{2 M \lambda}{R^4 \sqrt{\frac{1}{2}} (\pi - \lambda)^{1/2} + K \delta R^3} \right]^2.$$

1) Kremers, Pogg. Ann. 98. p. 115. 1856.

2) O. Meyer, Wied. Ann. 43. p. 14. 1891.

Darin bedeutet:

$M$  das Trägheitsmoment des Apparates,

$R$  den Halbmesser des Hohlcyinders,

$\delta$  die Höhe desselben,

$\lambda$  das in natürlichen Logarithmen ausgedrückte logarithmische Decrement der Schwingungsamplituden,

$T$  die Schwingungszeit des gefüllten Apparates,

$\rho$  das specifische Gewicht der betreffenden Lösung,

$K$  eine Grösse, die gegeben ist durch die Gleichungen:

$$K = \sum \left( \frac{4}{2n-1} \right)^2 \frac{(\pi^2 - 8\lambda h^2 T)w - \pi(2\lambda + h^2 T)v}{(v^2 + w^2)^3},$$

$$v^2 - w^2 = h^2 T - \lambda, \quad 2vw = \pi, \quad h = (2n-1) \frac{\pi}{\delta} \sqrt{\frac{\eta}{\rho}}.$$

$n$  bezeichnet eine ganze Zahl und  $\Sigma$  eine Summe nach den Werthen  $n = 1, 2, 3$  u. s. f.

Es ist also  $K$  eine unendliche Reihe, deren Glieder ziemlich stark abnehmen, sodass es nur nöthig wird, etwa sechs derselben zu berechnen. Für Wasser beobachtete ich  $\lambda = 0,15622$  und fand daraus:

$$K = 4,2399 - 0,3292 - 0,0475 - 0,0097 - 0,0024 - 0,0,8 - \dots = 3,8503.$$

Für den grössten Werth des logarithmischen Decrementes in natürlichen Logarithmen  $\lambda = 0,19255$ , welcher der  $\frac{1}{4}$  Normallösung von  $\text{BaCl}_2$  zukommt, wird:

$$K = 4,14070 - 0,34046 - 0,04965 - 0,00976 - 0,00251 - 0,0,86 - \dots = 3,7375.$$

Durch mehrfache Versuche überzeugte ich mich, dass der Werth der Reihe für  $K$  fast ausschliesslich mit der kleinen Grösse  $\lambda$ , deren höhere Potenzen in der Theorie vernachlässigt worden sind, sich ändert, wobei  $v$  und  $w$  für verschiedene  $\lambda$  beinahe gleiche Werthe annehmen. Um nun zu sehen, ob ich die zu den anderen Lösungen gehörigen  $K$  gleich einer linearen Function der jedesmaligen Werthe von  $\lambda$  setzen könnte, bestimmte ich für das  $\lambda$  von  $\frac{1}{2} \text{BaCl}_2$ , welches zwischen den Werthen von  $\lambda$  für Wasser und für  $\frac{1}{4} \text{BaCl}_2$  ungefähr in der Mitte liegt und somit von beiden so weit als möglich entfernt ist, das zugehörige  $K$ . Ich fand:

$$K = 4,19346 - 0,33291 - 0,04958 - 0,00974 - 0,00251 - 0,0,86 - \dots = 3,7976.$$

Da der Unterschied von  $\lambda$  für  $\frac{1}{4} \text{BaCl}_2$  und von  $\lambda$  für Wasser 0,03633 und der Unterschied der zugehörigen  $K$

gleich  $-0,1128$  ist, sodass durchschnittlich einem Unterschiede von  $0,0_31$  in den Grössen  $\lambda$  ein Unterschied von  $-0,0_3105$  in den Grössen  $K$  entspricht, so musste demnach für  $\lambda = 0,17344$  von  $\frac{1}{4}\text{BaCl}_2$   $K = 3,7968$  sein. Dieser Werth unterscheidet sich aber von dem vorhin berechneten um eine 1 in der dritten Decimalstelle, d. h. die Abweichung beträgt nur  $\frac{1}{39}$  Proc. Die Abweichungen aller anderen Werthe von  $K$ , welche auf dieselbe Weise interpolirt werden, werden also noch viel geringer sein, sodass es gerechtfertigt ist, die Werthe von  $K$  für alle übrigen Lösungen auf dem Wege der Interpolation zu berechnen.

In den folgenden Tabellen gebe ich nun die Resultate meiner Beobachtungen; es bezeichnet darin:

$C$  die Concentration in Bezug auf Normallösungen,

$P$  den Procentgehalt,

$\rho$  das specifische Gewicht (bezogen auf die Dichtigkeit des Wassers bei der Beobachtungstemperatur als Einheit),

$\eta$  den Reibungscoëfficienten.

Als Temperatur gilt für alle  $\eta$   $20,0^\circ \text{C}$ .

Salz	C	P	$\rho$	$\eta$
Wasser.				
—	—	—	1,000	0,010 141
Chlornatrium.				
NaCl	$\frac{1}{4}$	5,850	1,042	0,011 225
"	$\frac{1}{2}$	2,925	1,020	0,010 620
"	$\frac{3}{4}$	1,463	1,009	0,010 385
"	$\frac{1}{2}$	0,731	1,004	0,010 261
"	$\frac{1}{4}$	0,366	1,002	0,010 201
Chlorkalium.				
KCl	$\frac{1}{4}$	7,459	1,047	0,010 095
"	$\frac{1}{2}$	3,730	1,023	0,010 116
"	$\frac{3}{4}$	1,865	1,012	0,010 135
"	$\frac{1}{2}$	0,932	1,006	0,010 138
"	$\frac{1}{4}$	0,466	1,003	0,010 140
Chlorbaryum.				
BaCl <sub>2</sub>	$\frac{1}{4}$	20,764	1,2159	0,013 156
"	$\frac{1}{2}$	10,382	1,099	0,011 530
"	$\frac{3}{4}$	5,191	1,048	0,010 800
"	$\frac{1}{2}$	2,596	1,024	0,010 467
"	$\frac{1}{4}$	1,298	1,012	0,010 310

Salz	C	P	$\rho$	$\eta$
Chlorstrontium.				
SrCl <sub>2</sub>	$\frac{1}{4}$	15,804	1,1531	0,013 800
"	$\frac{1}{2}$	7,902	1,0725	0,011 628
"	$\frac{3}{4}$	3,951	1,035	0,010 831
"	$\frac{1}{2}$	1,976	1,017	0,010 481
Chlorcalcium.				
CaCl <sub>2</sub>	$\frac{1}{4}$	11,063	1,0968	0,013 320
"	$\frac{1}{2}$	5,533	1,047	0,011 660
"	$\frac{3}{4}$	2,766	1,023	0,010 843
"	$\frac{1}{2}$	1,383	1,011	0,010 500
Chlormagnesium.				
MgCl <sub>2</sub>	$\frac{1}{4}$	9,468	1,0812	0,013 503
"	$\frac{1}{2}$	4,734	1,0394	0,011 785
"	$\frac{3}{4}$	2,367	1,019	0,010 925
"	$\frac{1}{2}$	1,184	1,009	0,010 530
Natriumnitrat.				
NaNO <sub>3</sub>	$\frac{1}{4}$	8,489	1,0574	0,011 200
"	$\frac{1}{2}$	4,245	1,026	0,010 583
"	$\frac{3}{4}$	2,122	1,012	0,010 334
"	$\frac{1}{2}$	1,061	1,005	0,010 226

Salz	C	P	q	η
Kaliumnitrat.				
KNO <sub>3</sub>	$\frac{1}{1}$	10,092	1,065	0,010 056
"	$\frac{1}{2}$	5,046	1,032	0,010 104
"	$\frac{1}{3}$	2,523	1,016	0,010 127
"	$\frac{1}{4}$	1,262	1,008	0,010 130
Baryumnitrat.				
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$\frac{1}{1}$	6,517	1,055	0,010 661
"	$\frac{1}{2}$	3,258	1,027	0,010 388
Strontiumnitrat.				
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$\frac{1}{1}$	21,108	1,193	0,012 876
"	$\frac{1}{2}$	10,554	1,090	0,011 389
"	$\frac{1}{3}$	5,277	1,043	0,010 740
"	$\frac{1}{4}$	2,638	1,021	0,010 400

Salz	C	P	q	η
Calciumnitrat.				
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$\frac{1}{1}$	16,369	1,141	0,013 062
"	$\frac{1}{2}$	8,185	1,070	0,011 536
"	$\frac{1}{3}$	4,092	1,034	0,010 786
"	$\frac{1}{4}$	2,046	1,015	0,010 402
Magnesiumnitrat.				
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$\frac{1}{1}$	14,772	1,113	0,013 896
"	$\frac{1}{2}$	7,386	1,054	0,011 910
"	$\frac{1}{3}$	3,693	1,026	0,011 016
"	$\frac{1}{4}$	1,846	1,013	0,010 588

## Mischungen von Salzlösungen.

## a) Mischungen aus zwei Lösungen.

Salz	C	P	q	η
Chlornatrium und Chlorbaryum.				
NaCl	$\frac{1}{1}$	2,925	1,1290	0,012 104
BaCl <sub>2</sub>	$\frac{1}{1}$	10,382	1,0590	0,011 042
NaCl	$\frac{1}{2}$	1,463	1,0280	0,010 526
BaCl <sub>2</sub>	$\frac{1}{2}$	5,191		
NaCl	$\frac{1}{3}$	0,731		
BaCl <sub>2</sub>	$\frac{1}{3}$	2,596		

## Chlornatrium und Chlorstrontium.

NaCl	$\frac{1}{1}$	2,925	1,0950	0,012 208
SrCl <sub>2</sub>	$\frac{1}{1}$	7,902	1,0450	0,011 123
NaCl	$\frac{1}{2}$	1,463	1,0220	0,010 578
SrCl <sub>2</sub>	$\frac{1}{2}$	3,951		
NaCl	$\frac{1}{3}$	0,731		
SrCl <sub>2</sub>	$\frac{1}{3}$	1,976		

## Chlornatrium und Chlorealcium.

NaCl	$\frac{1}{1}$	2,925	1,0694	0,012 331
CaCl <sub>2</sub>	$\frac{1}{1}$	5,533	1,0345	0,011 206
NaCl	$\frac{1}{2}$	1,463	1,0171	0,010 710
CaCl <sub>2</sub>	$\frac{1}{2}$	2,766		
NaCl	$\frac{1}{3}$	0,731		
CaCl <sub>2</sub>	$\frac{1}{3}$	1,383		

## Natriumnitrat und Strontiumnitrat.

NaNO <sub>3</sub>	$\frac{1}{1}$	4,245	1,1218	0,011 732
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$\frac{1}{1}$	10,554	1,0584	0,010 914
NaNO <sub>3</sub>	$\frac{1}{2}$	2,122	1,0293	0,010 503
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$\frac{1}{2}$	5,277		
NaNO <sub>3</sub>	$\frac{1}{3}$	1,061		
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$\frac{1}{3}$	2,638		

Salz	C	P	q	η
Natriumnitrat und Calciumnitrat.				
NaNO <sub>3</sub>	$\frac{1}{1}$	4,245	1,0976	0,011 881
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$\frac{1}{1}$	8,185	1,0460	0,010 971
NaNO <sub>3</sub>	$\frac{1}{2}$	2,122	1,0230	0,010 550
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$\frac{1}{2}$	4,092		
NaNO <sub>3</sub>	$\frac{1}{3}$	1,061		
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$\frac{1}{3}$	2,046		

## Kaliumnitrat und Magnesiumnitrat.

KNO <sub>3</sub>	$\frac{1}{1}$	5,046	1,0885	0,011 403
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$\frac{1}{1}$	7,386	1,0430	0,010 706
KNO <sub>3</sub>	$\frac{1}{2}$	2,523	1,0210	0,010 408
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$\frac{1}{2}$	3,693		
KNO <sub>3</sub>	$\frac{1}{3}$	1,262		
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$\frac{1}{3}$	1,846		

## Chlornatrium und Magnesiumnitrat.

NaCl	$\frac{1}{1}$	2,925	1,0476	0,011 327
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$\frac{1}{1}$	3,693	1,0232	0,010 719
NaCl	$\frac{1}{2}$	1,463		
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$\frac{1}{2}$	1,846		

## Natriumnitrat und Chlormagnesium.

NaNO <sub>3</sub>	$\frac{1}{1}$	4,245	1,0489	0,011 354
MgCl <sub>2</sub>	$\frac{1}{1}$	2,367	1,0245	0,010 724
NaNO <sub>3</sub>	$\frac{1}{2}$	2,122		
MgCl <sub>2</sub>	$\frac{1}{2}$	1,184		

Salz	C	P	q	η	Salz	C	P	q	η
Kaliumnitrat und Chlorstrontium.					Chlorkalium und Strontiumnitrat.				
KNO <sub>3</sub>	$\frac{1}{2}$	5,046	1,0686	0,010 785	KCl	$\frac{1}{2}$	3,730	1,0882	0,010 700
SrCl <sub>2</sub>	$\frac{1}{2}$	3,951			Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$\frac{1}{2}$	5,277		
KNO <sub>3</sub>	$\frac{1}{2}$	2,523	1,0332	0,010 331	KCl	$\frac{1}{2}$	1,865	1,0327	0,010 316
SrCl <sub>2</sub>	$\frac{1}{2}$	1,976			Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$\frac{1}{2}$	2,638		

b) Mischungen aus drei Lösungen.

Chlormagnesium, Strontiumnitrat, Baryumnitrat.					Calciumnitrat, Chlornatrium, Magnesiumnitrat.				
MgCl <sub>2</sub>	$\frac{1}{2}$	3,156	1,0757	0,011 760	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$\frac{1}{2}$	2,728	1,0750	0,011 855
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$\frac{1}{2}$	3,518			NaCl	$\frac{1}{2}$	1,950		
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$\frac{1}{2}$	2,172	1,0865	0,010 865	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$\frac{1}{2}$	4,924	1,0359	0,010 790
MgCl <sub>2</sub>	$\frac{1}{2}$	1,578			Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$\frac{1}{2}$	1,364		
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$\frac{1}{2}$	1,759	1,086		NaCl	$\frac{1}{2}$	0,975		
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$\frac{1}{2}$	1,086			Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$\frac{1}{2}$	2,462		

c) Mischungen aus vier Lösungen.

Kaliumnitrat, Magnesiumnitrat, Strontiumnitrat, Chlorkalium.					Chlornatrium, Chlorstrontium, Kaliumnitrat, Magnesiumnitrat.				
KNO <sub>3</sub>	$\frac{1}{2}$	2,523	1,0782	0,011 175	NaCl	$\frac{1}{2}$	0,731	1,0457	0,010 745
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$\frac{1}{2}$	3,693			SrCl <sub>2</sub>	$\frac{1}{2}$	1,976		
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$\frac{1}{2}$	2,638			KNO <sub>3</sub>	$\frac{1}{2}$	2,523		
KCl	$\frac{1}{2}$	1,865			Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$\frac{1}{2}$	0,923		
KNO <sub>3</sub>	$\frac{1}{2}$	1,261	1,0380	0,010 506	Natriumnitrat, Chlormagnesium, Chlorstrontium, Chlorecalcium.				
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$\frac{1}{2}$	1,846			NaNO <sub>3</sub>	$\frac{1}{2}$	2,122	1,0565	0,011 527
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$\frac{1}{2}$	1,319			MgCl <sub>2</sub>	$\frac{1}{2}$	1,184		
KCl	$\frac{1}{2}$	0,932			SrCl <sub>2</sub>	$\frac{1}{2}$	0,988		
			CaCl <sub>2</sub>	$\frac{1}{2}$	2,766				

Es ergibt sich aus dieser Tabelle, dass die Reibung der Chloride stets grösser ist als die der entsprechenden Nitrats. Nur die Magnesiumsalze machen bei meinen Versuchen eine Ausnahme. Ferner ist die Reihenfolge der zweiwerthigen Metalle hinsichtlich ihrer Reibungsgrösse: Ba, Sr, Ca, Mg, also umgekehrt wie die Reihenfolge ihrer Moleculargewichte.

Nachdem ich meine Resultate mitgetheilt habe, sei es mir gestattet, eine Vergleichung derselben mit den Beobachtungen anderer zu geben, um zu zeigen, dass auch vermittelst der von mir angewandten Methode sich genaue Werthe für die Reibungscoëfficienten ergeben.

## Reibungscoefficienten von Wasser.

Temperatur	Beobachter	$\eta$
21,6°	O. E. Meyer	0,010 200
20,1	Stefan	0,010 241
20,0	Poiseuille	0,010 080
20,0	Sprung	0,010 210
20,0	Brückner	0,010 086
20,0	Mützel	0,010 141

## Reibungscoefficienten von Salzlösungen bei 20° C.

(Unter der Rubrik Beobachter bezeichnet B. = Brückner, S. = Sprung, M. = Mützel.)

Proc. Beobacht.	$\eta$	Proc. Beobacht.	$\eta$
Chlornatrium.		Chorkalium.	
2,708 B.	0,010 482	1,865 M.	0,010 134
2,925 M.	0,010 620	3,462 B.	0,009 990
5,480 B.	0,010 962	3,790 M.	0,010 116
5,850 M.	0,011 225	6,996 B.	0,009 952
8,094 B.	0,011 513	7,459 M.	0,010 085
		10,319 B.	0,009 923
Natriumnitrat.		Kaliumnitrat.	
4,245 M.	0,010 583		
7,25 S.	0,010 745	5,046 M.	0,010 104
8,489 M.	0,011 200	6,316 S.	0,010 072
12,35 S.	0,011 468	10,092 M.	0,010 056
Chlorbaryum.		12,19 S.	0,009 918
2,596 M.	0,010 467	Chlorstrontium.	
4,88 B.	0,010 645	7,18 S.	0,011 580
5,191 M.	0,010 800	7,902 M.	0,011 628
7,605 S.	0,011 142	12,53 S.	0,012 947
9,40 B.	0,011 285	15,804 M.	0,013 300
10,382 M.	0,011 530		
13,586 B.	0,011 967		
15,402 S.	0,012 396		
17,43 B.	0,012 722		
20,764 M.	0,013 156		
21,18 B.	0,013 615		

Die von Wagner<sup>1)</sup> beobachteten Werthe konnte ich leider nicht zur Vergleichung verwerten, weil sie auf eine andere Einheit bezogen sind und für eine andere Temperatur gelten.

### § 7. Zusammenhang zwischen dem Reibungscoefficienten einer Lösung und der Concentration.

Es gewährt unstreitig ein Interesse, den Zusammenhang kennen zu lernen, welcher zwischen dem Procentgehalt einer Lösung und deren Reibungscoefficienten besteht, zumal man durch die Kenntniss dieses Zusammenhanges befähigt wäre, die Reibungsconstanten einer jeden beliebigen Lösung im

1) J. Wagner, Ostwald's Zeitschr. f. phys. Chem. 5. p. 31. 1890.



voraus zu berechnen. Bisher sind zwei Versuche gemacht worden, diese Frage zu lösen, indem zuerst O. E. Meyer<sup>1)</sup> den Reibungscoefficienten durch eine gebrochene Function zweiten Grades, dann Arrhenius<sup>2)</sup> durch eine Exponentialfunction darstellten.

Ich habe mich ebenfalls mit dieser Frage beschäftigt und Formeln aufgestellt, bei deren Ableitung ich mich von folgender Ueberlegung leiten liess.

Die Reibung einer Lösung setzt sich zusammen aus der Reibung der Molecüle des darin vorhandenen Lösungsmittels gegen einander, der Reibung von Molecülen des Lösungsmittels gegen Molecüle des gelösten Körpers und der Reibung der Molecüle des gelösten Körpers gegen einander. Liegt also eine Salzlösung vor, und ist das Lösungsmittel Wasser, so wird, wenn ich durch  $\eta$  den Reibungscoefficienten der Lösung, durch  $\eta_w$  den des Wassers,  $\eta_{ws}$  den des Wassers gegen Salz und  $\eta_s$  den des Salzes bezeichne:

$$\eta = a\eta_w + b\eta_{ws} + c\eta_s.$$

Darin bedeuten  $a$ ,  $b$  und  $c$  Factoren, die für jede einzelne Lösung besonders zu bestimmen sind.

Bei der Bestimmung des Factors  $a$  muss die Reibung von Salzmoecülen gegen Wasser und gegeneinander vollständig ausser acht gelassen werden; es kommt nur darauf an, in welcher Weise bei abnehmender Anzahl der Wassermolecüle ihre gegenseitige Reibung sich ändert. Sind in 1 ccm bei einer Lösung  $n$ , bei einer stärkeren Lösung  $n'$  Wassermolecüle vorhanden, so wird der Reibungscoefficient zunächst im Verhältniss von  $n':n$  vermindert werden, d. h. es wird  $\eta_w$  jetzt zu  $(n'/n)\eta_w$ . Es ist aber nicht nur die Anzahl der Molecüle, sondern auch die Stärke der Reibung kleiner geworden, da sich jetzt bei der Vorüberbewegung einer Schicht an einer benachbarten jedes Molecül nicht mehr so oft an anderen reibt, als vorher. Wenn sich nun auch die Häufigkeit des Zusammentreffens der Molecüle wegen der Unbestimmtheit ihrer genauen Anzahl nicht feststellen lässt, so ist doch das Verhältniss der Häufigkeiten zu

1) O. E. Meyer, Pogg. Ann. 113. p. 405. 1861 u. Wied. Ann. 32. p. 655. 1887.

2) S. Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. 1. p. 287. 1887.

ermitteln, da es gleich dem Verhältniss der mittleren Wahrscheinlichkeiten ist, dass ein Molecül der einen Schicht mit solchen der benachbarten zusammentrifft. Dieses Verhältniss ist aber gleich  $n'/n$ . Mithin wird dadurch  $\eta_w$  zu  $(n'/n)^2 \eta_w$ . Die Gesamtzahlen der Molecüle verhalten sich aber zu einander wie ihre Gewichte. Bezeichnet  $p$  den Procentgehalt, so sind in 1000 g Lösung  $10p$  g Salz und  $(1000 - 10p)$  g Wasser enthalten; in einem Volumen von 1000 ccm dagegen sind  $1000\rho$  g Lösung, also  $10p\rho$  g Salz und  $(1000 - 10p)\rho$  g Wasser vorhanden, wobei  $\rho$  das specifische Gewicht der betreffenden Lösung ist. Von reinem Wasser sind jedoch in 1000 ccm 1000 g enthalten, sodass das Verhältniss der Gewichte der Wassermengen in einer Lösung und bei Versuchen mit unvermischem Wasser  $(1000 - 10p)\rho/1000$  oder  $(100 - p)\rho/100$  ist. Dieser Werth ist an Stelle von  $n'/n$  zu setzen.

Entsprechend der Bedeutung von  $\eta_w$  und  $\eta_s$  als der Reibungsgrössen einer Anzahl von Wasser- oder Salzmolecülen an der gleichen Anzahl von Wasser- oder Salzmolecülen wäre es wünschenswerth, auch  $\eta_{ws}$  als die Reibungsgrösse einer Anzahl von Salzmolecülen an einer gleichen Anzahl von Wassermolecülen zu bestimmen. Jedoch kommt bei dieser Fassung in dem zugehörigen Factor  $b$  das specifische Gewicht einer solchen Lösung vor, in welcher ebenso viel Molecüle Wasser als Salz enthalten sind. Da nun die Löslichkeit der Salze meist nicht so weit reicht, um thatsächlich eine derartige Lösung darzustellen, so lässt sich auch nicht das zugehörige  $\rho$  genau bestimmen. Daher definire ich am zweckmässigsten  $\eta_{ws}$  als die Reibungsgrösse der Salzmolecüle in der  $\frac{1}{2}$  Normallösung des betreffenden Salzes. Der Factor  $b$  bestimmt sich hiernach folgendermaassen: Sind wieder in 1 ccm bei der  $\frac{1}{2}$  Normallösung  $n$  und bei einer anderen Lösung  $n'$  Salzmolecüle vorhanden, so ändert sich  $\eta_{ws}$  zunächst um den Factor  $n'/n$ . Während jedoch die Anzahl der Salzmolecüle fällt, vermehrt sich die Anzahl der Wassermolecüle, sodass eine geringere Anzahl von Salzmolecülen öfter Gelegenheit hat sich an Wassermolecülen zu reiben als vorher. Die Anzahl der Wassermolecüle in 1 ccm bei der  $\frac{1}{2}$  Normallösung sei  $n_1$ , bei einer anderen Lösung  $n_1'$ ,

so ist das Verhältniss der Häufigkeit des Zusammentreffens oder der Stärke der Reibung jeder einzelnen oder ebenso aller Salzmoecüle an den Wassermoecülen der † Normallösung und an denen einer anderen Lösung wie vorhin gleich  $n_1'/n_1$ . Durch den Einfluss dieser beiden Factoren wird also jetzt die Reibungsgrösse des Salzes an Wasser zu  $n'/n \cdot n_1'/n_1 \cdot \eta_{ws}$ . Die Anzahlen verhalten sich aber wieder wie die Gewichte. Im Fall der † Normallösung sind in 1000 ccm 1000  $\rho_1$  g Lösung, also  $10p_1\rho_1$  g Salz und  $(1000 - 10p_1)\rho_1$  g Wasser, wo  $\rho_1$  das specifische Gewicht und  $p_1$  der Procentgehalt der † Normallösung ist. Bei einer beliebigen anderen Lösung sind  $10p\rho$  g Salz und  $(1000 - 10p)\rho$  g Wasser in 1000 ccm vorhanden. Es ist also  $n$  proportional mit  $10p_1\rho_1$  und  $n'$  mit  $10p\rho$  zu setzen, ebenso  $n_1$  proportional mit  $(1000 - 10p_1)\rho_1$  und  $n_1'$  mit  $(1000 - 10p)\rho$ . Daraus ergibt sich endlich als Reibungsgrösse für die Reibung der Salzmoecüle an den Wassermoecülen:

$$\left[ \frac{10p\rho}{10p_1\rho_1} \cdot \frac{(1000 - 10p)\rho}{(1000 - 10p_1)\rho_1} \right] \eta_{ws} \text{ oder } \left( \frac{p}{p_1} \left( \frac{\rho}{\rho_1} \right)^2 \frac{1000 - p}{1000 - p_1} \right) \eta_{ws}.$$

In gleicher Weise wie der Factor  $a$  wird auch  $c$  bestimmt. Da es sich statt um Wassermoecüle hier um Salzmoecüle handelt, so ist statt  $(n'/n)^2 \eta_w$  zu schreiben  $(n'/n)^2 \eta_s$  und für  $n'/n$  das Verhältniss der Gewichte der Salz mengen zu setzen, welche vorhanden sind, wenn 1000 ccm einmal nur mit Salzmoecülen, das andere mal mit einer beliebigen Lösung gefüllt sind. Im ersteren Falle beträgt das Gewicht des Salzes 1000  $s$  g, wobei unter  $s$  das specifische Gewicht des Salzes zu verstehen ist, im anderen Falle  $10p\rho$  g. Es wird also dadurch die Reibungsgrösse der Salzmoecüle aneinander zu  $(p\rho/100s)^2 \eta_s$ .

Durch Einsetzung der gefundenen Werthe für  $a$ ,  $b$  und  $c$  erhalte ich für den Reibungscoefficienten  $\eta$  die Gleichung:

$$(I_a) \quad \eta = \left( \frac{100 - p}{100} \rho \right)^2 \eta_w + \left( \frac{p}{p_1} \left( \frac{\rho}{\rho_1} \right)^2 \frac{1000 - p}{1000 - p_1} \right) \eta_{ws} + \left( \frac{p\rho}{100s} \right)^2 \eta_s.$$

Die in den Klammern befindlichen Grössen lassen sich sämmtlich bestimmen,  $\eta$  und  $\eta_w$  sind durch die Berechnung der Beobachtungen bekannt, sodass sich aus zwei solchen Gleichungen für zwei verschiedene Lösungen desselben Salzes

$\eta_{ws}$  und  $\eta_s$  finden lassen, die dann weiterhin zur Bestimmung des  $\eta$  einer beliebigen Lösung dienen können.

Durch Zusammenfassung der beiden letzten Glieder zu einem einzigen, welches die Reibung des Salzes an Wasser und an Salz ausdrückt, erhalte ich eine bedeutend kürzere und für die Anwendung bequemere Formel, da der empirisch bestimmte Factor dieses Gliedes sehr einfach ausfällt. Es wird nämlich:

$$(I_b) \quad \eta = \left( \frac{100-p}{100} \varrho \right)^3 \eta_{ws} + \frac{p \varrho}{p_1 \varrho_1} \eta_{ws,s},$$

$\eta_{ws,s}$  bedeutet hierin die Reibung, welche die Salzmoecüle in der  $\frac{1}{2}$  Normallösung des betreffenden Salzes auf sich selbst und auf die Wassermolecüle ausüben, und kann in sehr einfacher Weise aus den  $\eta_{ws}$  und  $\eta_s$  der ausführlichen Formel zusammengesetzt werden.

Da sich sowohl  $\eta_{ws}$  als auch  $\eta_{ws,s}$  auf  $\frac{1}{2}$  Normallösungen beziehen, so kommt es darauf an, was man unter einer solchen Lösung versteht. Ich habe überall die  $\frac{1}{2}$  Normallösung so gefasst, dass das Moleculargewicht des Salzes in Grammen in 1000 g der Lösung enthalten ist. Versteht man darunter jedoch die Lösung derselben Salzmenge in 1000 ccm, so ist natürlich ein anderes  $p_1$ ,  $\varrho_1$ ,  $\eta_{ws}$  und  $\eta_{ws,s}$  zu setzen, als es in meinen Berechnungen geschehen ist. — Die grössere Formel (I<sub>a</sub>) habe ich auf meine NaCl, NaNO<sub>3</sub>, KCl und KNO<sub>3</sub> haltigen Lösungen angewandt, die Formel (I<sub>b</sub>) auf eben dieselben und die übrigen einfachen Lösungen. Nach der Formel:

$$\eta = \left( \frac{100-p}{100} \varrho \right)^2 \eta_{ws} + \left( \frac{p}{p_1} \left( \frac{\varrho}{\varrho_1} \right)^2 \frac{100-p}{100-p_1} \right) \eta_{ws} + \left( \frac{p \varrho}{100 s} \right)^2 \eta_s$$

sind zunächst aus den verschiedenen Beobachtungen die Werthe für  $\eta_{ws}$  und  $\eta_s$  zu berechnen; ich habe folgende für die NaCl, NaNO<sub>3</sub>, KCl, KNO<sub>3</sub> enthaltenden Lösungen gefunden:

für NaCl	$\eta_{ws} = 0,001\,282,$	$\eta_s = 0,239\,00$
" NaNO <sub>3</sub>	" = 0,001\,523,	" = 0,119\,08
" KCl	" = 0,000\,548\,3,	" = 0,014\,43
" KNO <sub>3</sub>	" = 0,000\,724\,9,	" = 0,010\,562

Setze ich diese Zahlen in die Formel ein, so erhalte ich folgende unter „berechnet“ zusammengestellte Werthe für die Reibungscoefficienten:



C	$\eta$ ber.	$\eta$ beob.	$\Delta$	C	$\eta$ ber.	$\eta$ beob.	$\Delta$
Chlorbaryum.				Chlorstrontium.			
$\frac{1}{2}$	0,013 153	0,013 156	- 3	$\frac{1}{2}$	0,013 279	0,013 300	-21
$\frac{1}{3}$	0,011 527	0,011 530	- 3	$\frac{1}{3}$	0,011 624	0,011 628	- 4
$\frac{1}{4}$	0,010 818	0,010 800	+18	$\frac{1}{4}$	0,010 857	0,010 831	+26
$\frac{1}{5}$	0,010 483	0,010 467	+16	$\frac{1}{5}$	0,010 488	0,010 481	+ 7
$\frac{1}{6}$	0,010 313	0,010 310	+ 3	Strontiumnitrat.			
Baryumnitrat.				$\frac{1}{2}$	0,012 853	0,012 876	-23
$\frac{1}{3}$	0,010 656	0,010 661	- 5	$\frac{1}{3}$	0,011 408	0,011 389	+19
$\frac{1}{4}$	0,010 396	0,010 388	+ 8	$\frac{1}{4}$	0,010 744	0,010 740	+ 4
Chlorealcium.				$\frac{1}{5}$	0,010 435	0,010 400	+35
$\frac{1}{2}$	0,013 319	0,013 320	- 1	Chlormagnesium.			
$\frac{1}{3}$	0,011 672	0,011 660	+12	$\frac{1}{2}$	0,013 516	0,013 503	+13
$\frac{1}{4}$	0,010 828	0,010 843	-15	$\frac{1}{3}$	0,011 769	0,011 785	-16
$\frac{1}{5}$	0,010 504	0,010 500	+ 4	$\frac{1}{4}$	0,010 932	0,010 925	+ 7
Calciumnitrat.				$\frac{1}{5}$	0,010 524	0,010 530	- 6
$\frac{1}{2}$	0,013 024	0,013 062	-38	Magnesiumnitrat.			
$\frac{1}{3}$	0,011 565	0,011 536	+29	$\frac{1}{2}$	0,013 905	0,013 896	+ 9
$\frac{1}{4}$	0,010 832	0,010 796	+36	$\frac{1}{3}$	0,011 926	0,011 910	+16
$\frac{1}{5}$	0,010 406	0,010 402	+ 4	$\frac{1}{4}$	0,011 004	0,011 016	-12
				$\frac{1}{5}$	0,010 570	0,010 588	-18

Wie aus dem Vorstehenden ersichtlich ist, erreichen die Abweichungen nirgends den Werth von 0,4 Proc. sodass die Uebereinstimmung der berechneten mit den beobachteten Werthen von  $\eta$  eine gute zu nennen ist.

Es war mir sehr erwünscht, meine Formeln auch auf die Beobachtungen von Brückner, die ebenfalls bei 20° ausgeführt sind, prüfen zu können, zumal derselbe auch Lösungen bedeutend stärkerer Concentration untersucht hat. Durch Anwendung der Formel (I<sub>a</sub>) erhalte ich aus den Brückner'schen Werthen für  $\eta$  von Chlorbaryum zunächst  $\eta_{ws} = 0,003\,062$  und  $\eta_s = 0,26009$ , mithin durch Einsetzen dieser Zahlen in die Formel:

	$\eta$ ber.	$\eta$ beob.	$\Delta$
1.	0,010 643	0,010 645	- 2
2.	0,011 276	0,011 285	- 9
3.	0,011 990	0,011 967	+23
4.	0,012 764	0,012 722	+42
5.	0,013 653	0,013 615	+38
6.	0,014 621	0,014 688	-67 (0,5 Proc.)

Für  $\eta_w$  ist hier nicht der aus meinen Beobachtungen gefundene, sondern der von Brückner angegebene Werth gesetzt, also  $\eta_w = 0,010\,086$ , ebenso in den folgenden Berechnungen der NaCl-Lösungen.

Aus den Brückner'schen Beobachtungen mit NaCl-Lösungen erhalte ich zunächst vermittelst der Formel (I<sub>a</sub>) die Gleichungen:

1.  $0,010\ 482 = 0,9841\ \eta_w + 0,4590\ \eta_{ws} + 0,000\ 157\ 5\ \eta_s$
2.  $0,010\ 962 = 0,9659\ \text{''} + 0,9384\ \text{''} + 0,000\ 670\ 9\ \text{''}$
3.  $0,011\ 513 = 0,9476\ \text{''} + 1,398\ \text{''} + 0,001\ 519\ \text{''}$
4.  $0,012\ 147 = 0,9274\ \text{''} + 1,874\ \text{''} + 0,002\ 788\ \text{''}$
5.  $0,012\ 878 = 0,9082\ \text{''} + 2,306\ \text{''} + 0,004\ 303\ \text{''}$
6.  $0,013\ 745 = 0,8878\ \text{''} + 2,743\ \text{''} + 0,006\ 237\ \text{''}$
7.  $0,014\ 682 = 0,8676\ \text{''} + 3,168\ \text{''} + 0,008\ 504\ \text{''}$
8.  $0,015\ 839 = 0,8466\ \text{''} + 3,582\ \text{''} + 0,011\ 151\ \text{''}$
9.  $0,017\ 089 = 0,8264\ \text{''} + 3,978\ \text{''} + 0,014\ 091\ \text{''}$
10.  $0,018\ 673 = 0,8052\ \text{''} + 4,366\ \text{''} + 0,017\ 417\ \text{''}$

Berechne ich aus den ersten Gleichungen die Werthe für  $\eta_{ws}$  und  $\eta_s$ , so wird  $\eta_{ws} = 0,001\ 111$  und  $\eta_s = 0,26386$ . Trage ich diese Werthe ein, so erhalte ich für die ersten fünf  $\eta$  (Lösungen bis zu zweifach normaler Concentration) folgende ebenfalls mit den beobachteten  $\eta$  sehr gut übereinstimmende Zahlen:

	$\eta$ ber.	$\eta$ beob.	Diff.
1.	0,010 477	0,010 482	— 5
2.	0,010 962	0,010 962	± 0
3.	0,011 513	0,011 513	± 0
4.	0,012 173	0,012 147	+26
5.	0,012 859	0,012 878	—19

Für die  $\eta$  der Gleichungen 6 bis 10 jedoch ergeben sich Werthe, welche um einen allmählich immer grösser werden den Betrag hinter den beobachteten Werthen zurückbleiben und zwar der Reihe nach um —96, —168, —378, —615, —1103. Der Grund dieser Erscheinung liegt in Folgendem:

Die innere Reibung eines flüssigen Körpers setzt sich streng genommen aus zwei Bewegungswiderständen zusammen, von denen der erste die Reibung ist, welche die einzelnen Molecüle durch den gegenseitigen Anstoss wirklich erleiden, und die ich die innere Reibung im engeren Sinne nennen möchte, während der zweite von der Attraction der Molecüle herrührt; denn je mehr jedes Theilchen von den anderen angezogen wird, desto schwerer ist es, eine Schicht an einer anderen vorüber zu bewegen, desto zäher ist sozusagen die ganze Masse. Da nun diese Attraction umgekehrt proportional ist einer sehr hohen Potenz der Entfernung der Molecüle voneinander, wahrscheinlich auch der fünften, wie



es Maxwell für Gase will, so wird bei schwachen Lösungen der von der Anziehung der Salzmoleculé herrührende Bewegungswiderstand verschwindend klein oder Null sein, da sich bei grösserer Verdünnung die Wirkungssphären der Salzmoleculé nicht mehr durchschneiden oder berühren. Wird der Procentgehalt grösser, so rücken die Salzmoleculé immer näher aneinander, ihre gegenseitige Anziehung wächst immer stärker, sodass bei Vernachlässigung dieses Factors die nach der Formel berechneten Werthe immer mehr hinter den beobachteten zurückbleiben müssen; denn in der Formel ist vorläufig nur die Aenderung des von dem Anstoss der Moleculé herrührenden Bewegungswiderstandes beachtet. Was von den Salzmoleculén gesagt ist, gilt natürlich in gleicher Weise auch von den Wassermoleculén. Hier liegen bei schwachen Lösungen die Moleculé sehr nahe aneinander und werden auch bis zu Concentrationen von einem gewissen Grade (vielleicht zweifach normal) nicht sonderlich in ihrer Entfernung geändert, sodass ihre Anziehung in der Salzlösung fast dieselbe Grösse beibehalten wird, wie in reinem Wasser. Wächst jedoch der Procentgehalt weiter, so rücken die Wassermoleculé immer merklicher auseinander, ihre Anziehung wird in immer stärkerem Maasse geringer und das von der Wasserreibung herrührende Glied muss immer kleiner werden. Soll daher eine Formel den Zusammenhang zwischen dem Procentgehalt und der Gesamttreibung genau ausdrücken, so muss auch die Attraction berücksichtigt werden, das Glied mit  $\eta_w$  muss bei steigendem Salzgehalt noch kleiner, das Glied mit  $\eta_s$  dagegen immer noch grösser werden, als es bereits durch die Formel (I<sub>a</sub>) geschieht. Das  $\eta_{ws}$  enthaltende Glied wird sich wenig ändern, weil ja die Wassermoleculé stets mit den Salzmoleculén in engster Berührung bleiben und für den Fall einer stärkeren Concentration die Anziehung einer grösseren Anzahl von Salzmoleculén und einer desto kleineren Anzahl von Wassermoleculén in Betracht kommt.  $\eta_w$  und  $\eta_s$  zerfallen dann in zwei Theile, von denen der eine nur von dem Anstoss der Moleculé, der zweite nur von der gegenseitigen Attraction abhängt. Beide müssen so beschaffen sein, dass ihre Summe gleich ist dem  $\eta_w$ , welches bei der reinen Was-



serreibung gefunden wird, und gleich dem  $\eta_s$ , welches einer bloß aus Salzmoecülen bestehenden Flüssigkeit zukäme. Letzteres ist natürlich unbekannt; denn das  $\eta_s$ , welches aus schwachen Lösungen durch die Formel gefunden wird, hängt kaum von der Attraction ab und gibt somit nur den Betrag der Reibung im engeren Sinne an. Ich habe zwar eine Formel, welche die Anziehung der Moecüle mit berücksichtigt, aufgestellt, jedoch da sie für den Gebrauch zu umständlich wird, nicht geprüft, und es vorgezogen, meine Formeln (I<sub>a</sub>) und (I<sub>b</sub>) mit einem entsprechenden Correctionsgliede zu versehen. Die Correction, welche sämtliche von der Anziehung herrührende Aenderungen umfasst, habe ich zu dem Factor von  $\eta_s$  resp.  $\eta_{ws,s}$  gefügt, weil dieser verhältnissmässig den grössten Einfluss auf die Aenderung der Gesamtreibung ausübt. Die auf diese Weise verallgemeinerten Formeln lauten:

$$(II_a) \quad \left\{ \begin{aligned} \eta &= \left( \frac{100-p}{100} \rho \right)^2 \eta_{ws} + \left( \frac{p}{p_1} \left( \frac{\rho}{\rho_1} \right)^2 \frac{100-p}{100-p_1} \right) \eta_{ws} \\ &+ \left[ \left( \frac{p\rho}{100s} \right)^2 + 0,0001 \left( \frac{p}{p_1} - 1 \right)^3 \right] \eta_s, \end{aligned} \right.$$

$$(II_b) \quad \eta = \left( \frac{100-p}{100} \rho \right)^2 \eta_{ws} + \frac{p}{p_1} \left( \frac{\rho}{\rho_1} \right)^5 \eta_{ws,s}.$$

Berechne ich damit die Reibungscoefficienten der Brückner'schen NaCl-Lösungen, so erhalte ich mit den vorigen Werthen für  $\eta_{ws}$ ,  $\eta_{ws}$  und  $\eta_s$  und mit  $\eta_{ws,s} = 0,0012817$ , das aus allen 10 Beobachtungen bestimmt ist:

	$\eta$ ber. nach (II <sub>a</sub> )	Diff.	$\eta$ beob.	Diff.	$\eta$ ber. nach (II <sub>b</sub> )
1.	0,010 477	— 5	0,010 482	— 24	0,010 458
2.	0,010 962	± 0	0,010 962	— 30	0,010 932
3.	0,011 514	+ 1	0,011 513	— 26	0,011 487
4.	0,012 189	+ 42	0,012 147	+ 23	0,012 170
5.	0,012 910	+ 32	0,012 878	+ 25	0,012 903
6.	0,013 762	+ 17	0,013 745	+ 26	0,013 771
7.	0,014 744	+ 62 (0,4%)	0,014 682	+ 72 (0,5%)	0,014 754
8.	0,015 847	+ 8	0,015 839	+ 23	0,015 862
9.	0,017 063	— 26	0,017 089	— 1	0,017 088
10.	0,018 418	— 255	0,018 673	— 221	0,018 452

Wie aus dieser Zusammenstellung ersichtlich ist, erreichen die Abweichungen mit Ausnahme von Nr. 10 höchstens den Werth von 0,5 Proc. Ausserdem zeigt sich die Eigenthümlichkeit, dass sich nach beiden Formeln, die doch ab-

gesehen vom ersten Gliede kaum etwas miteinander gemeinsam haben, die grösste positive Abweichung bei Nr. 7, die grösste negative bei Nr. 10 ergibt. Ich möchte daher zu der Annahme neigen, dass dort Beobachtungsfehler die Veranlassung sind.

Nach der Formel (II<sub>a</sub>) habe ich auch noch die  $\eta$  für zwei stark concentrirte NaCl-Lösungen von Sprung berechnet, dazu das von Sprung gefundene  $\eta_w = 0,010214$  benutzt, jedoch für  $\eta_{ws}$  und  $\eta_s$  die aus den Brückner'schen Zahlen sich ergebenden Werthen  $\eta_{ws} = 0,001111$  und  $\eta_s = 0,26386$ . Es ist:

1) für  $p = 14,31$  Proc. und  $\rho = 1,1055$ :

$$\eta = 0,009186 + 0,002786 + 0,001509 = 0,013481 \quad (0,013520) - 59,$$

2) für  $p = 23,22$  Proc. und  $\rho = 1,1774$ :

$$\eta = 0,008348 + 0,004595 + 0,004957 = 0,017900 \quad (0,017931) - 31.$$

Ebenso wie das  $\eta_w$  von Sprung grösser ist als das von Brückner, so würde voraussichtlich auch  $\eta_{ws}$  oder  $\eta_s$  nach jenem grösser ausfallen; in diesem Falle würden die berechneten Werthe für  $\eta$  noch besser mit den beobachteten übereinstimmen.

Während die Formeln (II<sub>a</sub>) und (II<sub>b</sub>) für alle Lösungen gültig sein sollen, genügen die Formeln (I<sub>a</sub>) und (I<sub>b</sub>) vollständig zur Berechnung der Reibungscoefficienten, wenn die Concentration nicht stärker als zweifach normal wird.

#### § 8. Aufstellung einer Formel für Lösungsgemische.

Wenn man eine Beziehung zwischen dem Reibungscoefficienten einer Mischung aus zwei Salzlösungen und dem Salzgehalt herstellen will, so erhält man ausser dem Gliede mit  $\eta_w$  und den Gliedern mit  $\eta_{ws}$  und  $\eta_s$  für jedes der beiden Salze noch ein fünftes, welches die Reibung des einen Salzes am anderen angibt, sodass eine solche Formel bereits sehr complicirt wird. Wenn ich mit den Indices ' und '' das eine oder das andere Salz bezeichne und mit  $M'$  und  $M''$  die Moleculargewichte, so lautet die Formel folgendermaassen:

$$\begin{aligned} \eta = & \left( \frac{100 - \frac{p' + p''}{2}}{100} q \right)^2 \eta_{ws} + \left( \frac{1}{2} \frac{p'}{p_1} \left( \frac{q}{q_1} \right)^2 \frac{100 - \frac{p' + p''}{2}}{100 - p_1'} \right) \eta_{ws'} \\ & + \left[ \left( \frac{\frac{p' q}{2}}{100 s'} \right)^2 + 0,031 \left( \frac{p'}{p_1} - 1 \right)^3 \right] \eta_{s'} + \left( \frac{1}{2} \frac{p''}{p_1''} \left( \frac{q}{q_1''} \right)^2 \frac{100 - \frac{p' + p''}{2}}{100 - p_1''} \right) \eta_{ws''} \\ & + \left[ \left( \frac{\frac{p'' q}{2}}{100 s''} \right)^2 + 0,031 \left( \frac{p''}{p_1''} - 1 \right)^3 \right] \eta_{s''} \\ & + \left[ \left( \frac{\frac{p' + p''}{2} \cdot \frac{M + M''}{2}}{M' s' + M'' s''} \frac{q}{100} \right)^2 + 0,031 \left( \frac{p' + p''}{\frac{1}{2}(p_1' + p_1'')} - 1 \right)^3 \right] \eta_{s's''}. \end{aligned}$$

Ich habe nach dieser Formel drei Beobachtungen von Brückner mit Mischungen von NaCl und BaCl<sub>2</sub> berechnet, dabei die nach Formel (I<sub>a</sub>) gefundenen Werthe von  $\eta_{ws}$  und  $\eta_s$  für NaCl und BaCl<sub>2</sub> benutzt und als angenäherten Werth für das unbekannte  $\eta_{s's''}$  den arithmetischen Mittelwerth aus den  $\eta_{s'}$  und  $\eta_{s''}$  gesetzt. Es ist:

$p_1' = 5,85,$	$q_1' = 1,0420$	} nach meiner Definition der $\frac{1}{2}$ Normal- lösung.	
$p_1'' = 20,76,$	$q_1'' = 1,2159$		
$s' = 2,20,$	$M' = 58,5,$		
$s'' = 3,85,$	$M'' = 207,6,$		
$\eta_{ws'} = 0,001111,$	$\eta_{s'} = 0,26386,$		
$\eta_{ws''} = 0,003062,$	$\eta_{s''} = 0,26009,$	$\eta_{s's''} = 0,26197,$	$\eta_{ws} = 0,010086.$

Es ergibt sich somit für

1) 5,48 Proc. NaCl + 24,64 Proc. BaCl<sub>2</sub>,  $q = 1,1540$ :

$$\eta = 0,0096910 + 0,035760 + 0,04545 + 0,0017540 + 0,033547 + 0,032155 = 0,012646 \quad (0,012617) + 29;$$

2) 10,76 Proc. NaCl + 24,64 Proc. BaCl<sub>2</sub>,  $q = 1,1730$ :

$$\eta = 0,009400 + 0,0011323 + 0,032327 + 0,0017562 + 0,033665 + 0,033521 = 0,013240 \quad (0,013345) - 105;$$

3) 15,57 Proc. NaCl + 24,64 Proc. BaCl<sub>2</sub>,  $q = 1,1911$ :

$$\eta = 0,0091352 + 0,0016400 + 0,035817 + 0,0017580 + 0,033779 + 0,035254 = 0,014018 \quad (0,014200) - 182.$$

Man ersieht leicht, dass für einen grösseren Werth von  $\eta_{s's''}$  das erste  $\eta$  eine noch etwas grössere Differenz, das zweite eine kleinere und das dritte eine noch viel kleinere

zeigen würde, sodass bei einem gewissen Werth von  $\eta_{s's}$  die Abweichungen kaum 0,5 Proc. betragen würden.

Ich habe auch versucht, die eben genannten Mischungen nach einer abgekürzten Formel zu berechnen, welche alle vom Salzgehalt herrührenden Glieder zu einem einzigen vereinigt. Das  $\eta_{ws's'}$  dieses Gliedes muss sich ebenfalls durch einfache Addition aus den  $\eta_{ws}$  und  $\eta_s$ , sowie dem  $\eta_{s's'}$  zusammensetzen lassen. Die Formel, der ich übrigens keine allgemeine Gültigkeit zuschreiben will, obgleich sie möglicher Weise eine solche hat, lautet:

$$\eta = \left( \frac{100 - \frac{p' + p''}{2}}{100} \right)^2 \eta_{ws} + \left( \frac{p' + p''}{p_1 + p_1'} \cdot \frac{q}{q_1} \right)^{2/3} \eta_{ws's', 1)}$$

$\eta_{ws's'}$  berechnet sich nach der Gleichung:

$$b' \eta_{ws'} + c' \eta_s + b'' \eta_{ws'} + c'' \eta_{s'} + d_{s's'} = b \eta_{ws's''}.$$

Wähle ich zur Bestimmung den ersten der oben genannten drei Fälle, so erhalte ich:

$$\eta_{ws's'} = 0,002\,318.$$

Setze ich diesen Werth ein, so ergeben sich für die drei Fälle von Mischungen die Gleichungen:

1.  $\eta = 0,009\,691 + 0,002\,955 = 0,012\,646 \quad (0,012\,617) + 29$
2.  $\eta = 0,009\,400 + 0,003\,975 = 0,013\,375 \quad (0,013\,345) + 30$
3.  $\eta = 0,009\,135 + 0,005\,042 = 0,014\,177 \quad (0,014\,200) - 23$

Die Uebereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Werthen ist hier sogar noch besser als nach der ausführlichen Formel.

#### § 9. Die Reibung einer Mischung verglichen mit der Reibung der Bestandtheile derselben.

Bei den Mischungen von Salzlösungen zeigt sich die Eigenthümlichkeit, dass das arithmetische Mittel aus den Reibungscoefficienten der Einzellösungen grösser ist, als der Reibungscoefficient der Mischung. Brückner hat dies für

1)  $q_1$  bezeichnet das spezifische Gewicht der als  $\frac{1}{2}$  normal aufgefassen Mischung. Ich verstehe darunter eine solche, welche aus  $\frac{1}{2}$  normalen Einzellösungen zusammengesetzt ist. Hier ist  $q_1 = 1,1290$ .

die Salze  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{BaCl}_2$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  nachgewiesen; ich kann es hier für einige andere zeigen. Bei meinen Beobachtungen machen nur die Mischungen von  $\text{NaCl} + \text{CaCl}_2$  eine Ausnahme. Im allgemeinen werden die Differenzen mit fallendem Salzgehalt kleiner; das Umgekehrte ist der Fall bei denjenigen Mischungen, welche  $\text{K}$  enthalten, indem hier die Differenzen wachsen. Eine Analogie für diese Erscheinung finden wir bei der Mischung einer Lösung mit Wasser, und der Grund davon liegt darin, dass bei graphischer Darstellung die Curve der Salzlösungen nach unten convex ist. Warum die aufeinander folgenden Reibungscoefficienten aber gerade eine Curve dieser Form und nicht etwa eine gerade Linie bilden, ist nicht erklärt. Wenn die für den Zusammenhang zwischen Salzgehalt und Reibungscoefficient aufgestellten Formeln richtig sind, dann dürfte in ihnen das gesetzmässige Fortschreiten der Reibungscoefficienten ausgedrückt und somit die Erklärung für das Verhalten der Einzellösungen und der Mischungen gegeben sein.

Die folgende Tabelle enthält die Zusammenstellung der arithmetischen Mittel der einzelnen  $\eta$  und die beobachteten  $\eta$  der Mischungen.

Salze	C	Arithm. Mittel der $\eta$	Beob. $\eta$ der Mischung	Diff.
$\text{NaCl} + \text{BaCl}_2$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \\ \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \\ \frac{1}{4} + \frac{3}{4} \end{array} \right.$	0,012 190 0,011 075 0,010 592	0,012 104 0,011 042 0,010 526	+ 86 + 33 + 66
$\text{NaCl} + \text{SrCl}_2$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \\ \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \\ \frac{1}{4} + \frac{3}{4} \end{array} \right.$	0,012 262 0,011 124 0,010 608	0,012 208 0,011 123 0,010 578	+ 54 + 1 + 30
$\text{NaCl} + \text{CaCl}_2$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \\ \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \\ \frac{1}{4} + \frac{3}{4} \end{array} \right.$	0,012 272 0,011 140 0,010 614	0,012 331 0,011 206 0,010 710	- 59 - 66 - 96
$\text{NaNO}_3 + \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \\ \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \\ \frac{1}{4} + \frac{3}{4} \end{array} \right.$	0,012 038 0,010 986 0,010 537	0,011 732 0,010 914 0,010 503	+306 + 72 + 34
$\text{NaNO}_3 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \\ \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \\ \frac{1}{4} + \frac{3}{4} \end{array} \right.$	0,012 131 0,011 059 0,010 560	0,011 881 0,010 971 0,010 550	+250 + 88 + 10
$\text{KNO}_3 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \\ \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \\ \frac{1}{4} + \frac{3}{4} \end{array} \right.$	0,011 976 0,011 007 0,010 571	0,011 403 0,010 706 0,010 408	+573 +301 +163

## Mischungen von Lösungen verschiedener Concentration.

Salze	C	Arithm. Mittel der $\eta$	Beob. $\eta$ der Mischung	Diff.
$\text{NaNO}_3 + \text{MgCl}_2$	$\left  \begin{smallmatrix} \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \end{smallmatrix} \right $	0,011 492	0,011 354	+ 138
" "	$\left  \begin{smallmatrix} \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \end{smallmatrix} \right $	0,010 754	0,010 724	+ 30
$\text{NaCl} + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$\left  \begin{smallmatrix} \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \end{smallmatrix} \right $	0,011 567	0,011 327	+ 240
" "	$\left  \begin{smallmatrix} \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \end{smallmatrix} \right $	0,010 818	0,010 719	+ 99
$\text{KNO}_3 + \text{SrCl}_2$	$\left  \begin{smallmatrix} \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \end{smallmatrix} \right $	0,010 842	0,010 785	+ 57
" "	$\left  \begin{smallmatrix} \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \end{smallmatrix} \right $	0,010 467	0,010 331	+ 136
$\text{KCl} + \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	$\left  \begin{smallmatrix} \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \end{smallmatrix} \right $	0,010 742	0,010 700	+ 42
" "	$\left  \begin{smallmatrix} \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \end{smallmatrix} \right $	0,010 428	0,010 316	+ 112
$\text{MgCl}_2 + \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	$\left  \begin{smallmatrix} \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \end{smallmatrix} \right $	0,011 851	0,011 760	+ 91
+ $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	$\left  \begin{smallmatrix} \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \end{smallmatrix} \right $	0,010 971	0,010 865	+ 106
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{NaCl}$	$\left  \begin{smallmatrix} \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \end{smallmatrix} \right $	0,012 219	0,011 855	+ 364
+ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$\left  \begin{smallmatrix} \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \end{smallmatrix} \right $	0,011 105	0,010 790	+ 315
$\text{KCl} + \text{KNO}_3 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$\left  \begin{smallmatrix} \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \end{smallmatrix} \right $	0,011 357	0,011 175	+ 182
+ $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	$\left  \begin{smallmatrix} \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \end{smallmatrix} \right $	0,010 718	0,010 506	+ 212
$\text{NaCl} + \text{SrCl}_2 + \text{KNO}_3$	$\left  \begin{smallmatrix} \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \end{smallmatrix} \right $	0,010 830	0,010 745	+ 85
+ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$\left  \begin{smallmatrix} \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \end{smallmatrix} \right $			
$\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2 + \text{SrCl}_2$	$\left  \begin{smallmatrix} \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \end{smallmatrix} \right $	0,011 784	0,011 527	+ 257
+ $\text{NaNO}_3$	$\left  \begin{smallmatrix} \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \end{smallmatrix} \right $			

## § 10. Schluss.

Wenn ich nun zum Schluss die Resultate vorstehender Arbeit noch einmal zusammenfassen soll, so ist Folgendes gezeigt worden:

1. Die Beobachtungsmethode vermitteltst eines oscillirenden Hohlcyllinders kann eben so gut zur Ermittlung der inneren Reibung flüssiger Körper dienen, wie die anderen bisher gebräuchlichen Methoden.

2. Die Reihenfolge der zweiwerthigen Metalle hinsichtlich der von ihnen ausgeübten Reibung ist umgekehrt wie die Reihenfolge ihrer Atomgewichte.

3. Bei Mischungen ist das arithmetische Mittel aus den Reibungscoefficienten der Einzellösungen grösser als der Reibungscoefficient der Mischung.

4. Es ist eine Beziehung gegeben worden zwischen dem Procentgehalt einer Lösung und der ihr zukommenden Reibungsconstanten.

### III. *Hydrodynamisch-akustische Untersuchungen;* *von Walter König.*

III. Ueber das Drehungsmoment, das ein ruhendes Rotationsellipsoid in einer schwingenden Flüssigkeit erfährt; Theorie der Rayleigh'schen Scheibchen.

Ausser den bisher behandelten fortbewegenden Kräften übt eine bewegte Flüssigkeit, wenn die in ihr ruhenden Körper keine Kugeln sind, auch Drehungsmomente auf sie aus. Wir erhalten den einfachsten Fall dieses Problems, wenn wir annehmen, dass nur ein einziger fester ruhender Körper in der unendlich ausgedehnten, in der Unendlichkeit geradlinig hin- und herströmenden Flüssigkeit gegeben sei, und dass er die einfachste Abweichung von der Kugelgestalt, nämlich die Form eines Rotationsellipsoides besitze. Der Körper sei in einer beliebigen Lage gegen die Flüssigkeitsströmung festgelegt, und es werde das Kräftepaar, zu dem sich die infolge der Flüssigkeitsbewegung ungleichmässig über die Körperoberfläche vertheilten Flüssigkeitsdrucke zusammensetzen, zunächst für den Fall einer gleichförmigen Bewegung der Flüssigkeit berechnet.

Einen allgemeinen Ausdruck für dieses Drehungsmoment haben Thomson und Tait in ihrer theoretischen Physik<sup>1)</sup> für den Fall eines beliebig gestalteten Rotationskörpers aufgestellt und den Schluss aus ihm gezogen, dass jeder Rotationskörper das Bestreben hat, sich mit seiner Längserstreckung senkrecht zur Flüssigkeitsströmung zu stellen. In unserem Falle also wird ein verlängertes Ellipsoid sich mit seiner Axe quer gegen den Strom, ein abgeplattetes dagegen mit seiner Axe in die Richtung des Stromes stellen, und das Letztere ist gerade das, was man an den Rayleigh'schen Scheibchen wahrnimmt. Zur speciellen Berechnung des

1) Thomson u. Tait, Theor. Physik. (Deutsch.) Braunschweig 1871. 1. Theil. p. 303.

Drehungsmomentes müssen wir auf die Bewegungsform der Flüssigkeit, d. h. auf das Geschwindigkeitspotential zurückgehen. Der Fall eines in einer strömenden Flüssigkeit ruhenden Ellipsoides ist vielfach behandelt worden.<sup>1)</sup> Ich knüpfe wieder an diejenige Darstellung an, welche Kirchhoff in seiner Mechanik<sup>2)</sup> von diesem Problem gegeben hat.

Der Mittelpunkt des Coordinatensystems liege im Centrum des Rotationsellipsoides und die *Z*-Axe falle mit der Rotationsaxe zusammen. Die Längen der halben Axen sollen mit *a* und *c* bezeichnet werden, sodass die Gleichung des Ellipsoides:

$$(1) \quad \frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{a^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1$$

ist. Die Richtungswinkel der nach aussen gehenden Normale eines Oberflächenelementes *dS* des Ellipsoides sollen mit  $\alpha\beta\gamma$  bezeichnet werden, und *p* bedeute den Druck der Flüssigkeit auf dieses Oberflächenelement.

Da dieser in einer reibungslosen Flüssigkeit, wie wir sie hier voraussetzen, normal zur Oberfläche steht, so sind die Componenten der Gesamtkraft, welche die bewegte Flüssigkeit auf das Ellipsoid ausübt:

$$(2) \quad \begin{cases} X = - \int p \cos \alpha \, dS, & Y = - \int p \cos \beta \, dS, \\ Z = - \int p \cos \gamma \, dS \end{cases}$$

und die Componenten des Drehungsmomentes:

$$(3) \quad \begin{cases} L = - \int p (y \cos \gamma - z \cos \beta) \, dS \\ M = - \int p (z \cos \alpha - x \cos \gamma) \, dS \\ N = - \int p (x \cos \beta - y \cos \alpha) \, dS. \end{cases}$$

wobei die Integrale über die Oberfläche des Ellipsoides auszudehnen sind. Die Vorzeichen der Drehungsmomente sind so gewählt, dass ein positiver Werth z. B. von *M* ein Drehungsmoment um die *Y*-Axe im Sinne einer Drehung von der +*Z*- nach der +*X* Axe bedeutet. Der Druck *p*

1) Ich verweise hinsichtlich der Literatur auf Auerbach, Theor. Hydrodynamik. Braunschweig 1881. p. 83.

2) Kirchhoff, Mechanik. p. 219. 1877.



berechnet sich aus dem Geschwindigkeitspotential  $\varphi$  nach der Formel:

$$(4) \quad p = \text{Const.} - \mu \frac{\partial \varphi}{\partial t} - \frac{1}{2} \rho \left( \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right)^2 \right),$$

vorausgesetzt, dass keine Kräfte auf die Flüssigkeit wirken. Da das constante Glied bei der Integration herausfällt, und  $\partial \varphi / \partial t$  bei einer stationären Bewegung gleich Null ist, so kommt vorläufig nur das letzte Glied obiger Gleichung in Betracht.

Strömt die Flüssigkeit mit der Geschwindigkeit  $w$  in der der  $+Z$ -Axe entgegengesetzten Richtung, so ist nach Kirchhoff das Geschwindigkeitspotential gegeben durch:

$$\varphi_1 = \frac{w}{2\pi(2-C)} \frac{\partial \Omega}{\partial z} - wz,$$

wenn: 
$$\Omega = \pi a^2 c \int_0^\infty d\lambda \cdot \frac{1 - \frac{x^2 + y^2}{a^2 + \lambda} - \frac{z^2}{c^2 + \lambda}}{(a^2 + \lambda) \sqrt{c^2 + \lambda}},$$

$$(5) \quad C = a^2 c \int_0^\infty \frac{d\lambda}{(a^2 + \lambda)(c^2 + \lambda)^{3/2}}$$

und  $s$  die positive Wurzel der Gleichung:

$$(6) \quad \frac{x^2 + y^2}{a^2 + s} + \frac{z^2}{c^2 + s} = 1$$

bedeutet. Strömt die Flüssigkeit in der Richtung der negativen  $X$ -Axe mit der Geschwindigkeit  $u$ , so hat das Geschwindigkeitspotential entsprechend den Werth:

$$\varphi_2 = \frac{u}{2\pi(2-A)} \frac{\partial \Omega}{\partial x} - ux,$$

wo (7) 
$$A = a^2 c \int_0^\infty \frac{d\lambda}{(a^2 + \lambda)^2 \sqrt{c^2 + \lambda}}$$

ist und  $\Omega$  dieselbe Bedeutung wie soeben hat. Auch die Summe beider Lösungen stellt eine mögliche Flüssigkeitsbewegung dar und genügt offenbar der Bedingung, dass die Flüssigkeit in der Unendlichkeit zwar auch geradlinig und parallel der  $XZ$ -Ebene ströme aber mit einer Geschwindigkeit:

$$(8) \quad W = \sqrt{u^2 + w^2}$$

und in einer Richtung, deren Winkel mit der  $Z$ -Axe durch die Gleichung:

$$(9) \quad \operatorname{tg} \vartheta = \frac{u}{w}$$

bestimmt ist. Dieser Fall entspricht demjenigen, für welchen wir die Wirkung der Flüssigkeitsströmung auf das Rotationsellipsoid berechnen wollen. Denn da um die  $Z$ -Axe herum alles symmetrisch ist, so kann die  $Y$ -Axe ohne Einschränkung der Allgemeinheit so gelegt werden, dass sie auf der Richtung der Flüssigkeitsströmung senkrecht steht. Es ist also:

$$\varphi = \varphi_1 + \varphi_2$$

zu setzen. Berechnet man die Werthe von  $\partial \Omega / \partial x$  und  $\partial \Omega / \partial z$ , und führt zu weiterer Erleichterung die Bezeichnungen ein:

$$(10) \quad A_s = a^2 c \int_s^{\infty} \frac{d\lambda}{(a^2 + \lambda)^2 \sqrt{c^2 + \lambda}},$$

$$(11) \quad C_s = a^2 c \int_s^{\infty} \frac{d\lambda}{(a^2 + \lambda)(c^2 + \lambda)^{3/2}},$$

so lässt sich  $\varphi$  in der Form schreiben:

$$(12) \quad \varphi = -\frac{ux A_s}{2-A} - \frac{wz C_s}{2-C} - ux - wz$$

und folglich:

$$(13) \quad \begin{cases} \frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{ux}{2-A} \frac{\partial A_s}{\partial x} - \frac{wz}{2-C} \frac{\partial C_s}{\partial x} - \left( \frac{A_s}{2-A} + 1 \right) u, \\ \frac{\partial \varphi}{\partial y} = -\frac{ux}{2-A} \frac{\partial A_s}{\partial y} - \frac{wz}{2-C} \frac{\partial C_s}{\partial y}, \\ \frac{\partial \varphi}{\partial z} = -\frac{ux}{2-A} \frac{\partial A_s}{\partial z} - \frac{wz}{2-C} \frac{\partial C_s}{\partial z} - \left( \frac{C_s}{2-C} + 1 \right) w. \end{cases}$$

Für die Berechnung der Flüssigkeitsdrucke auf das Ellipsoid bedürfen wir derjenigen Werthe der Geschwindigkeitscomponenten, welche an der Oberfläche des Ellipsoids, also für  $s=0$  statt haben. Es müssen daher in den Gleichungen (13) die Differentialquotienten von  $A_s$  und  $C_s$  berechnet werden mit Hülfe der Werthe von  $\partial s / \partial x$ ,  $\partial s / \partial y$ ,  $\partial s / \partial z$ , welche man aus der Gleichung (6) ermittelt, und in den so erhaltenen allgemeingültigen Ausdrücken ist alsdann  $s=0$  zu setzen. Man erhält auf diese Weise für die Geschwin-

digkeitscomponenten an der Oberfläche des Ellipsoides die Werthe:

$$(14) \begin{cases} \frac{\partial \varphi}{\partial x} = 2c^4 \frac{x}{c^4 + (a^2 - c^2)z^2} \left( \frac{ux}{a^2(2-A)} + \frac{wz}{c^2(2-C)} \right) - \frac{2u}{2-A}, \\ \frac{\partial \varphi}{\partial y} = 2c^4 \frac{y}{c^4 + (a^2 - c^2)z^2} \left( \frac{ux}{a^2(2-A)} + \frac{wz}{c^2(2-C)} \right), \\ \frac{\partial \varphi}{\partial z} = 2a^2c^2 \frac{z}{c^4 + (a^2 - c^2)z^2} \left( \frac{ux}{a^2(2-A)} + \frac{wz}{c^2(2-C)} \right) - \frac{2w}{2-C}, \end{cases}$$

und demgemäss für den Druck  $p$ , abgesehen von den beiden von vorn herein zu vernachlässigenden Gliedern der Gleichung (4):

$$p = -2\mu \left\{ \frac{u^2}{(2-A)^2} + \frac{w^2}{(2-C)^2} \right\} + 2\mu a^2 c^4 \frac{1}{c^4 + (a^2 - c^2)z^2} \left\{ \frac{ux}{a^2(2-A)} + \frac{wz}{c^2(2-C)} \right\}^2.$$

Von diesen beiden Gliedern von  $p$  ist das erste ein constantes, fällt also wiederum bei der Integration heraus. In die Integrale braucht also nur das letzte Glied eingesetzt zu werden. Zur Ausführung der Integrationen mögen für  $x$  und  $y$  Polarcoordinaten eingeführt werden:

$$x = r \cdot \cos \varphi, \quad y = r \cdot \sin \varphi.$$

Dann ist  $r$  ausschliesslich von  $z$  abhängig:

$$r^2 = \frac{a^2}{c^2} (c^2 - z^2)$$

und die Integration braucht nur über  $\varphi$  von 0 bis  $2\pi$  und über  $z$  von  $+c$  bis  $-c$  ausgeführt zu werden. Berechnet man nach bekannten Formeln die Cosinus der Richtungswinkel der Normalen und den Werth des Oberflächenelementes  $dS$  als Functionen von  $\varphi$  und  $z$ , resp.  $d\varphi$  und  $dz$ , so erhält man für die in die Integrale (2) und (3) einzusetzenden Grössen die Ausdrücke:

$$(15) \quad \begin{cases} \cos \alpha dS = \frac{a}{c} \sqrt{c^2 - z^2} dz \cdot \cos \varphi d\varphi, \\ \cos \beta dS = \frac{a}{c} \sqrt{c^2 - z^2} dz \cdot \sin \varphi d\varphi, \\ \cos \gamma dS = \frac{a^2}{c^2} z dz d\varphi; \end{cases}$$

$$(15) \begin{cases} (y \cos \gamma - z \cos \beta) dS = \frac{a}{c} \frac{a^2 - c^2}{c^3} \sqrt{c^2 - z^2} z dz \sin \varphi d\varphi, \\ (z \cos \alpha - x \cos \gamma) dS = -\frac{a}{c} \frac{a^2 - c^2}{c^3} \sqrt{c^2 - z^2} z dz \cos \varphi d\varphi, \\ (x \cos \beta - y \cos \alpha) dS = 0, \end{cases}$$

und für die variablen Glieder in dem Ausdrücke für  $p$ :

$$\frac{2\mu c^2 u^2}{(2-A)^2 c^4 + (a^2 - c^2) z^2} \cos^2 \varphi + \frac{2\mu a^2 w^2}{(2-C)^2 c^4 + (a^2 - c^2) z^2} z^2 \\ + \frac{4\mu a c u w}{(2-A)(2-C) c^4 + (a^2 - c^2) z^2} \frac{\sqrt{c^2 - z^2} \cdot z}{c^2} \cos \varphi.$$

Es ist schon aus der Form dieser Glieder und der damit zu multiplicirenden Ausdrücke ersichtlich, dass von den zu berechnenden Integralen alle bis auf eines gleich Null werden. Man erhält:

$$X = Y = Z = L = N = 0,$$

$$M = \frac{4\mu a^2 u w}{(2-A)(2-C)} \frac{a^2 - c^2}{c^2} \int_{-c}^{+c} \frac{(c^2 - z^2) z^2 dz}{c^4 + (a^2 - c^2) z^2} \int_0^{2\pi} \cos^2 \varphi d\varphi \\ = 4\pi \mu u w \frac{a^2}{(2-A)(2-C)} \frac{a^2 - c^2}{c^3} \int_{-c}^{+c} \frac{(c^2 - z^2) z^3 dz}{c^4 + (a^2 - c^2) z^2} dz.$$

Diese Gleichungen besagen, dass ein constanter Strom einer idealen Flüssigkeit auf ein in ihm ruhendes Rotationsellipsoid keine fortbewegende Wirkung, wohl aber ein Drehungsmoment um eine zur Rotationsaxe des Ellipsoides und zur Richtung des Stromes senkrechte Axe ausübt. Zur weiteren Berechnung dieses Drehungsmomentes setzen wir:

$$\frac{z}{c} = t \quad \text{und} \quad \frac{a^2 - c^2}{c^2} = \pm \varepsilon^2,$$

je nachdem das Ellipsoid ein abgeplattetes oder verlängertes ist. Dann hat das Drehungsmoment den Werth:

$$M = \pm 4\pi \mu u w \frac{a^2 c}{(2-A)(2-C)} \varepsilon^2 \int_{-1}^{+1} \frac{(1-t^2) t^3}{1 \pm \varepsilon^2 t^2} dt.$$

I. Verlängertes Rotationsellipsoid.  $a < c$ .

$$\int_{-1}^{+1} \frac{(1-t^2) t^3}{1 - \varepsilon^2 t^2} dt = + \frac{2}{3\varepsilon^3} + 2 \frac{1 - \varepsilon^2}{\varepsilon^4} - \frac{1 - \varepsilon^2}{\varepsilon^5} \ln \frac{1 + \varepsilon}{1 - \varepsilon}.$$

Ferner ist, wenn man die Integrale (5) und (7) berechnet:

$$(16) \quad \begin{cases} A = \frac{1}{\varepsilon^2} - \frac{1}{2} \frac{1-\varepsilon^2}{\varepsilon^3} \ln \frac{1+\varepsilon}{1-\varepsilon}, \\ C = -2 \frac{1-\varepsilon^2}{\varepsilon^3} + \frac{1-\varepsilon^2}{\varepsilon^3} \ln \frac{1+\varepsilon}{1-\varepsilon}. \end{cases}$$

Damit ergibt sich:

$$(17) \quad \begin{cases} M = -4\pi\mu u w a^2 c \frac{\varepsilon^3}{\frac{1}{2}(1-\varepsilon^2) \ln \frac{1+\varepsilon}{1-\varepsilon} - \varepsilon} \\ \quad \times \frac{\frac{3}{2}\varepsilon^3 + \frac{1}{2}(1-\varepsilon^2) \ln \frac{1+\varepsilon}{1-\varepsilon} - \varepsilon}{2\varepsilon^3 + \frac{1}{2}(1-\varepsilon^2) \ln \frac{1+\varepsilon}{1-\varepsilon} - \varepsilon}. \end{cases}$$

Die beiden Grenzfälle des verlängerten Rotationsellipsoides sind die Kugel einerseits und der unendlich lange Kreiscylinder andererseits. Für den ersten Grenzfall ist  $c = a$ ,  $\varepsilon = 0$ , und es lässt sich ohne Schwierigkeit der Nachweis führen, dass der obige Ausdruck von  $M$  für diesen Werth von  $\varepsilon$  in der That gleich Null wird, wie es für eine Kugel erforderlich ist. Für den zweiten Grenzfall ist  $c = \infty$ ,  $\varepsilon = 1$ . Wenn man berücksichtigt, dass für diesen Werth von  $\varepsilon$  das Product  $(1-\varepsilon^2) \log [(1+\varepsilon)/(1-\varepsilon)]$  gleich Null wird, so ist aus der obigen Gleichung direct ersichtlich, dass  $M$  unendlich wird von derselben Ordnung, wie die Axe des Cylinders, oder dass  $M/c$  endlich bleibt, und zwar hat dieser Quotient, den man als den auf die Längeneinheit entfallenden Theil des ganzen Drehungsmomentes bezeichnen könnte, den Werth:

$$\lim_{c=\infty} \frac{M}{c} = -\frac{4}{3} \pi \mu a^2 u w,$$

oder wenn man für die Componenten  $u$  und  $w$  die Gesamtgeschwindigkeit  $W$  und ihren Winkel  $\vartheta$  mit der  $Z$ -Axe einführt:

$$\lim_{c=\infty} \frac{M}{c} = -\frac{4}{3} \pi \mu a^2 W^2 \sin 2\vartheta.$$

Doch ist zu bemerken, dass dieser Grenzfall insofern nicht mehr den Grundvoraussetzungen unseres Problems entspricht, als die Flüssigkeit nicht mehr überall in der Unendlichkeit parallel der  $Z$ -Axe strömen kann, wenn der in

ihr ruhende Körper selber sich bis in die Unendlichkeit erstreckt. Man erhält denselben Grenzfall aber auch, wenn man  $c$  endlich und  $a$  unendlich klein annimmt. Der Körper ist dann ein Stab von der endlichen Länge  $l = 2c$  und dem unendlich kleinen kreisförmigen Querschnitt  $q = \pi a^2$ ; das von der Flüssigkeit auf ihn ausgeübte Drehungsmoment ist dann unendlich klein von der Ordnung des Querschnittes und wird in erster Annäherung, d. h. unter Vernachlässigung der zweiten und höheren Potenzen von  $a/c$  durch den Ausdruck:

$$M = -\frac{1}{2} \mu q l W^2 \sin 2\vartheta$$

dargestellt.

Das Drehungsmoment ist für ein verlängertes Rotationsellipsoid stets negativ, hat also den Sinn einer Drehung von der  $+Z$ - nach der  $-X$ -Axe. Unseren Annahmen gemäss strömt die Flüssigkeit mit den Geschwindigkeitscomponenten  $u$  und  $w$  in der Richtung der  $-X$ - und der  $-Z$ -Axe, also fällt die Richtung der Strömung in die Quadranten zwischen  $-X$ - und  $-Z$ -, resp.  $+X$ - und  $+Z$ -Axe. Der Sinn des Drehungsmomentes ist also der, dass sich das Ellipsoid mit seiner Rotationsaxe, d. h. mit seiner Längserstreckung senkrecht zur Flüssigkeitsströmung zu stellen sucht. Das Drehungsmoment wird Null für  $\vartheta = 0$  und für  $\vartheta = \frac{1}{2}\pi$ ; aber das Gleichgewicht ist im ersten Falle ein labiles, im zweiten ein stabiles.

## II. Abgeplattetes Rotationsellipsoid. $a > c$ .

$$\int_{-1}^{+1} \frac{(1-t^2)t^2}{1+\varepsilon^2 t^2} dt = -\frac{2}{3\varepsilon^3} + 2\frac{1+\varepsilon^2}{\varepsilon^4} - 2\frac{1+\varepsilon^2}{\varepsilon^5} \operatorname{arctg} \varepsilon.$$

$$(19) \quad \begin{cases} A = -\frac{1}{\varepsilon^3} + \frac{1+\varepsilon^2}{\varepsilon^4} \operatorname{arctg} \varepsilon, \\ C = +2\frac{1+\varepsilon^2}{\varepsilon^3} - 2\frac{1+\varepsilon^2}{\varepsilon^5} \operatorname{arctg} \varepsilon. \end{cases}$$

Mittels dieser Werthe erhält man für  $M$ :

$$(20) \quad M = 4\pi \mu u w a^2 c \frac{\varepsilon^3}{(1+\varepsilon^2) \operatorname{arctg} \varepsilon - \varepsilon} \times \frac{(1+\varepsilon^2) \operatorname{arctg} \varepsilon - \varepsilon - \frac{2}{3}\varepsilon^3}{(1+\varepsilon^2) \operatorname{arctg} \varepsilon - \varepsilon - 2\varepsilon^3}.$$

Dabei liegt  $\varepsilon$  zwischen 0 und  $\infty$ . Der erste dieser Grenzwerte entspricht dem Fall einer Kugel, und ergibt

wieder, wie erforderlich und aus der Formel leicht ersichtlich ist,  $M=0$ . Der zweite Grenzwert entspricht dem Fall einer unendlich dünnen, kreisförmigen Scheibe vom Radius  $a$ . Um den Werth von  $M$  für diesen Grenzfall zu erhalten, schreibt man den obigen Ausdruck besser in der Form:

$$M = 4\pi\mu u w a^2 \sqrt{a^2 - c^2} \frac{1}{\frac{1+\varepsilon^2}{\varepsilon^2} \operatorname{arctg} \varepsilon - \frac{1}{\varepsilon}} \times \frac{\frac{1+\varepsilon^2}{\varepsilon^2} \operatorname{arctg} \varepsilon - \frac{1}{\varepsilon^2} - \frac{3}{2}}{\frac{1+\varepsilon^2}{\varepsilon^2} \operatorname{arctg} \varepsilon - \frac{1}{\varepsilon^2} - 2}.$$

Berücksichtigt man, dass für  $c=0$   $\varepsilon$  unendlich,  $\operatorname{arctg} \varepsilon = \frac{1}{2}\pi$  wird, so erhält man für den gesuchten Grenzwert:

$$(21) \quad \begin{cases} M = \frac{3}{2} \mu u w a^3, \\ = \frac{3}{2} \mu a^3 W^2 \sin 2\vartheta. \end{cases}$$

Das Vorzeichen des Drehungsmomentes ist in diesem Falle und überhaupt für ein abgeplattetes Rotationsellipsoid positiv, d. h. die Axe des Ellipsoides sucht sich in die Richtung der Strömung, oder seine flache Seite sich quer gegen die Strömung zu stellen.

Es ist bemerkenswerth, dass die Rechnung einen bestimmten, endlichen Werth für das Drehungsmoment auch dann ergibt, wenn das Ellipsoid in eine unendlich dünne Scheibe übergeht, obwohl in diesem Grenzfall die Voraussetzungen des Problems nicht mehr vollständig erfüllt sind. Eine Betrachtung der in den Gleichungen (14) für die Geschwindigkeitscomponenten aufgestellten Ausdrücke lehrt nämlich, dass am Rande der Scheibe die Geschwindigkeit der Flüssigkeit unendlich gross, der Druck daher negativ unendlich sein würde, eine Folgerung, die mit der Voraussetzung eines stetigen Zusammenhanges der Flüssigkeit nicht verträglich erscheint. In der Natur freilich würde dieses theoretische Bedenken nicht in Betracht kommen, weil der behandelte ideale Fall aus einem doppelten Grunde überhaupt nicht zu verwirklichen ist, erstens weil es keine unendlich dünnen Scheiben, und zweitens weil es keine reibungslosen Flüssigkeiten gibt. Beiden Umständen wäre demnach noch Rechnung zu tragen, wenn man eine auf natürliche Vorgänge anwendbare Formel erhalten wollte.

Um eine Correction für die Dicke der Scheibe zu er-

halten, wird man in erster Annäherung eine Scheibe von endlicher Dicke als ein sehr stark abgeplattetes Ellipsoid betrachten können und demgemäss  $M$  unter Beibehaltung der ersten Potenz des Verhältnisses  $c/a$  berechnen. Die Ausführung der Rechnung ergibt:

$$(22) \quad \begin{cases} M = \frac{4}{3} \mu a^3 W^2 \sin 2\vartheta \left(1 - \frac{\pi^2 - 8}{2\pi} \frac{c}{a}\right) \\ \quad = \frac{4}{3} \mu a^3 W^2 \sin 2\vartheta \left(1 - 0,2977 \frac{c}{a}\right). \end{cases}$$

wobei  $a$  den Radius,  $c$  die halbe Dicke der Scheibe bedeutet.

Für denjenigen Fall der Flüssigkeitsreibung, der dem hier behandelten Probleme der Bewegung einer idealen Flüssigkeit entspricht, ist eine Lösung von Hrn. Oberbeck aufgestellt worden<sup>1)</sup>, unter der üblichen Beschränkung auf unendlich kleine Geschwindigkeiten. Infolge dieser Beschränkung ergeben sich auf diesem Wege nur Wirkungen der Flüssigkeit, welche von der ersten Potenz der Geschwindigkeit abhängen, sodass Wirkungen, wie die oben berechneten, dem Quadrat der Geschwindigkeit proportionalen, hier bereits ausser Betracht fallen. Hr. Oberbeck gibt die Werthe der Geschwindigkeitscomponenten  $u, v, w$  einer reibenden Flüssigkeit für den besonderen Fall an, dass ein Ellipsoid in der Flüssigkeit ruht, und die Bewegung der Flüssigkeit im Unendlichen der einen Axe des Ellipsoides parallel gerichtet ist. Um die unseren früheren Bedingungen entsprechende Form der Aufgabe zu erhalten, haben wir das Ellipsoid als Rotationsellipsoid anzunehmen und die Flüssigkeit im Unendlichen in einer Richtung strömend zu denken, welche mit der Rotationsaxe einen Winkel  $\vartheta$  bildet. Die Lösung für diesen allgemeinen Fall lässt sich dann wieder durch einfache Summation der Lösungen für die beiden besonderen Fälle einer Strömung parallel und einer Strömung senkrecht zur Axe des Rotationsellipsoides darstellen, und für diese Fälle lassen sich die Lösungen aus der Arbeit des Hrn. Oberbeck entnehmen. Wählen wir also wieder die Rotationsaxe als  $Z$ -Axe, und bezeichnen wir die Geschwindigkeits-

1) A. Oberbeck, Crelle's Journ. 81. p. 62. 1876.



componenten und den Flüssigkeitsdruck mit  $u_x$ ,  $v_x$ ,  $w_x$  und  $p_x$ , wenn die Flüssigkeit in der Unendlichkeit mit der Geschwindigkeit  $w$  parallel der  $Z$ -Axe strömt, dagegen mit  $u_x$ ,  $v_x$ ,  $w_x$  und  $p_x$ , wenn sie in der Unendlichkeit mit der Geschwindigkeit  $u$  parallel der  $X$ -Axe strömt, so genügen auch die Lösungen:

$$\begin{aligned} u' &= u_x + u_x, & v' &= v_x + v_x, & w' &= w_x + w_x, \\ p' &= p_x + p_x \end{aligned}$$

den Differentialgleichungen und stellen eine Bewegung dar, bei welcher die Flüssigkeit mit der Geschwindigkeit  $W = \sqrt{u^2 + w^2}$  in der Unendlichkeit in einer Richtung strömt, die mit der Rotationsaxe des Ellipsoides den durch die Gleichung:

$$\operatorname{tg} \vartheta = \frac{u}{w}$$

definierten Winkel bildet. Die Ausdrücke für  $u'$ ,  $v'$ ,  $w'$  und  $p'$  sind unter Benutzung der Oberbeck'schen Lösungen zu entwickeln; mit Hülfe dieser Werthe sind dann die Druckcomponenten  $X_x$ ,  $X_y$ ,  $X_z$  u. s. w. nach den bekannten Formeln:

$$(23) \quad \begin{cases} X_x = p' - 2k \frac{\partial u'}{\partial x}, & Y_x = Z_y = -k \left( \frac{\partial v'}{\partial z} + \frac{\partial w'}{\partial y} \right) \\ Y_y = p' - 2k \frac{\partial v'}{\partial y}, & Z_x = X_z = -k \left( \frac{\partial w'}{\partial x} + \frac{\partial u'}{\partial z} \right) \\ Z_z = p' - 2k \frac{\partial w'}{\partial z}, & X_y = Y_x = -k \left( \frac{\partial u'}{\partial y} + \frac{\partial v'}{\partial x} \right) \end{cases}$$

zu berechnen, und schliesslich in die Integrale (2) und (3) an Stelle der früher benutzten Druckcomponenten  $p \cos \alpha$ ,  $p \cos \beta$ ,  $p \cos \gamma$  die Ausdrücke:

$$(24) \quad \begin{cases} X_n = X_x \cos \alpha + X_y \cos \beta + X_z \cos \gamma \\ Y_n = Y_x \cos \alpha + Y_y \cos \beta + Y_z \cos \gamma \\ Z_n = Z_x \cos \alpha + Z_y \cos \beta + Z_z \cos \gamma \end{cases}$$

einzusetzen. Aber man kann sich die umständliche Ausführung der Berechnung ersparen, wenn man sich vergegenwärtigt, dass die Druckcomponenten  $X_x$ ,  $X_y$ ,  $X_z$  u. s. w. sich bei der allgemeineren Lösung der  $u'$ ,  $v'$ ,  $w'$ ,  $p'$  einfach als die Summen der Druckcomponenten für die beiden Sonder-

fälle der  $(u_x, v_x, w_x, p_x)$  und  $(u_z, v_z, w_z, p_z)$  darstellen lassen, weil die Gleichungen (23) in Bezug auf diese Grössen, bezüglich ihre Ableitungen linear sind. Daher werden auch die schliesslichen, nach den Gleichungen (2) und (3) berechneten Werthe der Gesamtdrucke und Drehungsmomente in dem allgemeinen Falle einfach die Summen der für die beiden Sonderfälle berechneten Gesamtdrucke und Drehungsmomente sein. Infolge dieser Ueberlegung ist das Ergebniss für die Drehungsmomente ein sehr einfaches. Aus Gründen der Symmetrie ist unmittelbar ersichtlich, dass das Drehungsmoment gleich Null sein muss, sowohl wenn der Strom parallel der Rotationsaxe als auch wenn er senkrecht zu ihr gerichtet ist. Da das Drehungsmoment bei einer beliebigen Richtung des Stromes durch Summation jener beiden erhalten wird, so ist es unter allen Umständen gleich Null. Berücksichtigt man also nur den Einfluss der Reibung, so übt ein Flüssigkeitsstrom auf ein in ihm ruhendes Rotationsellipsoid gar keine drehende, sondern nur eine fortbewegende Wirkung aus. Der Vollständigkeit wegen mögen die Componenten dieser letzteren Wirkung für einen stationären Flüssigkeitsstrom noch angegeben werden. Sie lassen sich unmittelbar aus der Oberbeck'schen Arbeit entnehmen. Ist die Flüssigkeitsströmung in der Unendlichkeit parallel der  $X$ -Axe gerichtet, so ergibt sich:

$$X = \frac{16 \pi a^2 c k u}{Q_0 + a^2 A}; \quad Y = 0; \quad Z = 0,$$

hat sie die Geschwindigkeit  $w$  parallel zur  $Z$ -Axe, so ist:

$$X = 0; \quad Y = 0; \quad Z = \frac{16 \pi a^2 c k w}{Q_0 + c^2 C};$$

dabei bedeutet  $k$  die Reibungsconstante;  $A$  und  $C$  haben die durch die Gleichungen (5) und (7) definirte Bedeutung und  $Q_0$  ist gegeben durch:

$$Q_0 = a^2 c \int_0^\infty \frac{d\lambda}{(a^2 + \lambda) \sqrt{c^2 + \lambda}}.$$

Für den Fall, dass die Flüssigkeitsströmung schief zur Rotationsaxe unter dem Winkel  $\vartheta$  erfolgt, ergibt die Summation beider Lösungen:

$$(25) \quad X = \frac{16 \pi a^3 c}{Q_0 + a^2 A} k u; \quad Y = 0; \quad Z = \frac{16 \pi a^2 c}{Q_0 + c^2 C} k w.$$

I. Verlängertes Rotationsellipsoid.  $a < c$ .

$Q_0 = a^2/\varepsilon \cdot \log(1+\varepsilon)/(1-\varepsilon)$  unter Benutzung der früheren Bezeichnungsweise. Dies und die oben bereits angegebenen Werthe für  $A$  und  $C$  in die Gleichungen eingesetzt, ergeben:

$$(26) \quad \begin{cases} X = 16 \pi c k u \frac{2\varepsilon^3}{(3\varepsilon^3 - 1) \ln \frac{1+\varepsilon}{1-\varepsilon} + 2\varepsilon} \\ Y = 0 \\ Z = 16 \pi c k w \frac{\varepsilon^3}{(\varepsilon^3 + 1) \ln \frac{1+\varepsilon}{1-\varepsilon} - 2\varepsilon} \end{cases}$$

Für  $a = c$  wird  $\varepsilon = 0$  und die Ausdrücke gehen in den bekannten Werth für die Kugel über:

$$X = 6 \pi a k u, \quad Y = 0, \quad Z = 6 \pi a k w.$$

Nur in diesem Falle setzen sich die Componenten zu einer Resultante zusammen, welche in die Richtung der Flüssigkeitsströmung hineinfällt. Im allgemeinen bildet die Richtung, in der die Flüssigkeit das Rotationsellipsoid zu verschieben sucht, mit der Rotationsaxe einen Winkel  $\varphi$ , der durch die Gleichung:

$$(27) \quad \begin{cases} \operatorname{tg} \varphi = \operatorname{tg} \vartheta \frac{2(\varepsilon^3 + 1) \ln \frac{1+\varepsilon}{1-\varepsilon} - 4\varepsilon}{(3\varepsilon^3 - 1) \ln \frac{1+\varepsilon}{1-\varepsilon} + 2\varepsilon} \end{cases}$$

bestimmt, und daher, wie an diesem Ausdrucke nachzuweisen ist, immer grösser als  $\vartheta$  ist. Für ein Rotationsellipsoid, bei dem  $c$  unendlich gross gegen  $a$  ist, würde  $\operatorname{tg} \varphi = 2 \operatorname{tg} \vartheta$  sein.

II. Abgeplattetes Rotationsellipsoid.  $a > c$ .

$$Q_0 = 2 \frac{a^2}{\varepsilon} \operatorname{arc} \operatorname{tg} \varepsilon.$$

$$(28) \quad \begin{cases} X = 16 \pi c k u \frac{\varepsilon^3}{(1 + 3\varepsilon^2) \operatorname{arc} \operatorname{tg} \varepsilon - \varepsilon} \\ Y = 0 \\ Z = 16 \pi c k w \frac{\varepsilon^3}{-2(1 - \varepsilon^2) \operatorname{arc} \operatorname{tg} \varepsilon + 2\varepsilon} \end{cases}$$

Es gelten ähnliche Betrachtungen, wie für ein verlängertes Ellipsoid. Die Resultante der obigen Componenten bildet mit der Rotationsaxe einen Winkel  $\varphi$ , der durch die Gleichung:

$$(29) \quad \left\{ \begin{array}{l} \operatorname{tg} \varphi = \operatorname{tg} \vartheta \frac{2\varepsilon - 2(1-\varepsilon^2) \operatorname{arc} \operatorname{tg} \varepsilon}{(1+3\varepsilon^2) \operatorname{arc} \operatorname{tg} \varepsilon - \varepsilon} \end{array} \right.$$

gegeben ist. Nur für eine Kugel fällt die Richtung dieser Kraft mit der Strömungsrichtung zusammen. Im allgemeinen bildet sie mit der Rotationsaxe einen kleineren Winkel als die Stromrichtung. In dem Grenzfalle einer Scheibe wird  $\varepsilon$  unendlich gross und man erhält:

$$X = \frac{32}{3} aku; \quad Y = 0; \quad Z = 16 akw$$

und:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{2}{3} \operatorname{tg} \vartheta.$$

Ein geradliniger, stationärer Strom einer reibenden Flüssigkeit sucht also, wenn nur die erste Potenz der Geschwindigkeit in Betracht gezogen wird, ein in ihm ruhendes Rotationsellipsoid nicht zu drehen, sondern nur zu verschieben, aber in einer Richtung, welche im allgemeinen mit der Richtung der Flüssigkeitsströmung nicht zusammenfällt, sondern einen bestimmten Winkel mit ihr einschliesst.

Es bleibt schliesslich die Frage zu erörtern, wie sich die Verhältnisse in einer reibenden Flüssigkeit bei grösseren Geschwindigkeiten gestalten würden. Für diese allgemeine Aufgabe besteht jedoch noch keine Lösung. Da aber der Fall einer idealen Flüssigkeit den Grenzfall einer reibenden Flüssigkeit für einen unendlich kleinen Werth der Reibung bildet, so wird man erwarten können, dass der oben (p. 48 u. ff.) entwickelte Ausdruck für das Drehungsmoment bei Flüssigkeiten von geringer Reibung wenigstens die erste Annäherung an die Wirklichkeit darstellen wird. Wie weit diese Annäherung geht, darüber wird eine experimentelle Untersuchung Aufschluss zu geben haben.

Bei den bisherigen Betrachtungen ist eine stationäre Flüssigkeitsströmung vorausgesetzt worden. Es soll endlich unter Vernachlässigung der Reibung noch die Frage beantwortet werden, wie die beschleunigenden Kräfte und die Drehungsmomente ausfallen werden, wenn die Strömung mit der Zeit veränderlich ist. Es genügt, um auf diesen Fall

zu kommen, in dem durch Gleichung (12) gegebenen Ausdruck des Geschwindigkeitspotentials  $u$  und  $w$  als Functionen der Zeit anzunehmen. Dann ist der früher berechnete Werth von  $p$  gemäss Gleichung (4). zu vermehren um  $-\mu(\partial\varphi/\partial t)$  und diese Grösse hat für die Oberfläche des Rotationsellipsoides den Werth:

$$\mu \frac{\partial u}{\partial t} \frac{2}{2-A} x + \mu \frac{\partial w}{\partial t} \frac{2}{2-C} \cdot z.$$

Dieses Zusatzglied in die Integrale (2) eingesetzt, ergibt für die beschleunigenden Kräfte die Ausdrücke:

$$(30) \quad \begin{cases} X = \frac{2}{3}\pi\mu \frac{a^2 c}{2-A} \cdot \frac{\partial u}{\partial t}, \\ Y = 0, \\ Z = \frac{2}{3}\pi\mu \frac{a^2 c}{2-C} \cdot \frac{\partial w}{\partial t}. \end{cases}$$

Nimmt man an, dass die resultirende Geschwindigkeit  $W$  constante Richtung, aber veränderliche Grösse hat, sodass:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial W}{\partial t} \cdot \sin \vartheta, \quad \frac{\partial w}{\partial t} = \frac{\partial W}{\partial t} \cdot \cos \vartheta,$$

so ersieht man aus obigen Formeln, dass die resultirende beschleunigende Kraft mit der Rotationsaxe einen anderen Winkel bildet, als die Strömungsrichtung ganz ähnlich, wie wir es bei der Resultante der Reibungswirkungen gefunden hatten. Nennt man diesen Winkel wiederum  $\varphi$ , so ist seine Bestimmungsgleichung:

$$(31) \quad \operatorname{tg} \varphi = \operatorname{tg} \vartheta \cdot \frac{2-C}{2-A},$$

wobei für  $A$  und  $C$  die oben entwickelten Ausdrücke einzusetzen sind. Für ein verlängertes Ellipsoid ist  $\varphi$  grösser als  $\vartheta$  und würde für ein Ellipsoid, dessen Querdimension unendlich klein gegen seine Längserstreckung ist, durch  $\operatorname{tg} \varphi = 2 \operatorname{tg} \vartheta$  gegeben sein. Für ein abgeplattetes Ellipsoid ist  $\varphi$  kleiner als  $\vartheta$ ; für eine Scheibe wird:

$$X = 0, \quad Z = \frac{2}{3}\pi a^3 \frac{\partial w}{\partial t},$$

und daher  $\varphi = 0$ . Nur für eine Kugel ist  $\varphi = \vartheta$ , weil in diesem Falle  $A = C = \frac{2}{3}$  ist. Man erhält mit diesen Werthen

für die Kugel den schon in der ersten Abhandlung benutzten Ausdruck der beschleunigenden Kraft<sup>1)</sup>:

$$X = \frac{2}{3} m' \frac{\partial u}{\partial t}, \quad Z = \frac{2}{3} m' \frac{\partial w}{\partial t}.$$

Führt man die entsprechenden Rechnungen mit den Integralen (3) durch, welche die Drehungsmomente ergeben, so findet man, dass die von der Beschleunigung der Flüssigkeit abhängigen Theile der Drehungsmomente sämmtlich gleich Null werden. Daher gilt der oben berechnete Werth von  $M$  nicht bloß bei stationärer Strömung, sondern ist auch für einen nicht stationären Strom der vollständige Ausdruck des in jedem Augenblicke bei der jeweiligen Geschwindigkeit  $W$  vorhandenen Drehungsmomentes. Nimmt man im besonderen an, dass die Bewegung die Form einer einfachen Sinusschwingung habe, so ist zu setzen:

$$W = W_0 \cos 2\pi \frac{t}{T},$$

und man erhält für den Fall einer Scheibe vom Radius  $a$  und der halben Dicke  $c$  als Drehungsmoment zur Zeit  $t$ :

$$M = \frac{2}{3} \mu a^3 \left( 1 - 0.2977 \frac{c}{a} \right) W_0^2 \sin 2\vartheta \cdot \cos^2 2\pi \frac{t}{T}.$$

Das Drehungsmoment variirt demnach zwischen Null und einem maximalen Werthe, hat aber in allen Phasen der Bewegung denselben Sinn, indem sich die Scheibe mit ihrer flachen Seite stets quer gegen die Strömung zu stellen sucht. Erfolgen daher die Schwingungen sehr schnell, wie es bei akustischen Schwingungen der Fall ist, während die Scheibe nur langsam den auf sie einwirkenden Kräftepaaren zu folgen vermag, so wird man das schnell veränderliche Drehungsmoment  $M$  durch ein constantes Drehungsmoment compensiren können, und dieses letztere wird gleich dem Mittelwerthe des veränderlichen Drehungsmomentes für je eine Schwingungsperiode, d. h. gleich dem Werthe:

$$[M] = \frac{2}{3} \mu a^3 \left( 1 - 0.2977 \frac{c}{a} \right) W_0^2 \sin 2\vartheta$$

sein müssen.

1) Vgl. den vorigen Band p. 360.

Die Erscheinung, welche nach diesen theoretischen Auseinandersetzungen eintreten muss, wenn eine Scheibe im Schwingungsbauche einer tönenden Luftsäule aufgehängt wird, hat Lord Rayleigh zuerst beobachtet. Sein Vorschlag, sie zur Schallstärkemessung zu verwenden, ist von Hrn. Grimsehl genauer durchgeführt worden. Die Anwendung der hier abgeleiteten Formel würde dieses Verfahren zu einer sehr einfachen Methode absoluter Intensitätsmessung gestalten, vorausgesetzt, dass die Formel trotz der Vernachlässigung der Reibung der Wirklichkeit hinreichend gerecht wird, und zwar würde dieses Verfahren nicht blos zur Messung andauernder Töne verwendbar sein, sondern es müsste auch, rein theoretisch betrachtet, möglich sein, auf diesem Wege unter Anwendung des ballistischen Principes die Intensität eines kurz dauernden Schalles in absolutem Maasse zu ermitteln, ähnlich wie man mit einem Electrodynamometer andauernde Wechselströme und einzelne Stromstösse oder kurz dauernde Oscillationen zu messen vermag. Praktisch freilich dürfte das Verfahren wohl an der Schwierigkeit scheitern, alle sonstigen Luftbewegungen zu vermeiden.

Ob die entwickelte Formel ausreicht, um die Erscheinungen darzustellen, wird eine experimentelle Untersuchung zu lehren haben. Die bis jetzt vorliegenden Messungen der Herren Rayleigh und Grimsehl geben leider keinen Anhalt zu einer absoluten Berechnung und würden, da die Intensität der Töne nur in dieser einen Weise gemessen wurde, auch kein Urtheil über die Richtigkeit der absoluten Werthe gestatten. Hier möge als Abschluss dieser theoretischen Betrachtungen nur noch die Bemerkung hinzugefügt werden, dass die behandelte Erscheinung auch für die scharfe Ausbildung der Kundt'schen Staubrippen eine gewisse Bedeutung hat. Denn wenn man die Staubfiguren z. B. mit Korkfeilicht erzeugt, dessen Theile sehr unregelmässig gestaltet sind, so nimmt man an allen das Bestreben wahr, sich mit der Längserstreckung quer gegen die Schwingungsrichtung der Luft, d. h. gegen die Axe der Röhre zu stellen. Es liegt auf der Hand, dass dadurch der wandartige Charakter der aus diesen Theilchen aufgebauten Rippen noch erheblich

verstärkt wird. Abgesehen von diesem äusserlichen Zusammenwirken aber geht aus dem Vorliegenden auch hervor, dass beide Erscheinungen, die Rippenbildung der Kundt'schen Staubfiguren und die Drehungen der Rayleigh'schen Scheibchen als Aeusserungen eines und desselben Principes anzusehen sind, wenn man sie, wie es hier geschehen ist, als Vorgänge rein hydrodynamischer Natur zu deuten versucht.

Phys. Inst. der Univ. Leipzig, März 1891.



#### IV. *Absolute Härtemessung; von F. Auerbach.*

(Der Kgl. Gesellschaft d. Wiss. zu Göttingen im Auszuge vorgelegt am 6. Dec. 1890.)

(Hierzu Taf. I B Fig. 1–2.)

Eine der auffälligsten und wichtigsten Eigenschaften der festen Körper ist ihre Härte. In der That ist die Zahl der Bemühungen, das Härteproblem oder in ihm enthaltene einzelne Aufgaben zu lösen, eine überaus grosse, und es sind dabei zum Theil sehr interessante Erscheinungen und Ergebnisse zu Tage getreten. Trotzdem muss man sagen, dass in Bezug auf die Hauptaufgabe der Erfolg bis auf den heutigen Tag ein negativer geblieben ist. Das Problem, welches eine physikalische Eigenschaft der Körper uns darbietet, zerfällt nämlich in drei Theilprobleme: die wissenschaftliche Definition des betreffenden Begriffs, wonach dieser den Charakter einer mathematischen Grösse erhält; die Auffindung einer Methode, resp. die Construction eines Apparates, um die so definirte Grösse zu messen, endlich die wirkliche Ausführung derartiger Bestimmungen für möglichst viele Körper und unter möglichst verschiedenen Bedingungen. Dabei kommt es zunächst durchaus nicht auf die Einfachheit und praktische Brauchbarkeit des Verfahrens an — diese Frage gehört einem viel späteren Stadium der Untersuchung an — es handelt sich wesentlich um die Schaffung einer theoretischen Grundlage und um den erfahrungsmässigen Nachweis, dass auf dieser Grundlage das experimentelle Gebäude errichtet und das Ziel mit befriedigender Annäherung erreicht werden kann. Bis vor wenigen Jahren war nun in Bezug auf die Härte keines der angeführten drei Theilprobleme gelöst; erst Hertz gelang dies hinsichtlich des ersten Theilproblems, indem er auf Grund höchst scharfsinniger Betrachtungen zu einer Definition gelangte, welche mit der allgemeinen Vorstellung und den früheren Definitionen in allem Wesentlichen und Nothwendigen übereinstimmt, von ihren principiellen Fehlern, ihren Lücken und ihrem überflüssigen Beiwerk jedoch frei ist. Ich glaube nun, dass es mir gelungen ist, auf Grund dieser Definition ein Verfahren zu ermitteln, welches, bis auf einen bestimmten, noch weiterer

Aufklärung bedürftigen Punkt, theoretisch und experimentell befriedigende Ergebnisse liefert. Demgemäss enthält:

- § 1 eine Uebersicht über die bisherigen Untersuchungen,
- § 2 die Theorie, soweit sie in Betracht kommt,
- § 3 die Methode im allgemeinen,
- § 4 die Beschreibung des Apparats,
- § 5 allgemeines über die Beobachtungen,
- § 6 die Constanten und Fehlerquellen,
- § 7 die experimentelle Prüfung der Theorie,
- § 8 die Messung der Elasticität und der Härte für einige

Substanzen.

Hinsichtlich des letzten Punktes sei jedoch ausdrücklich bemerkt, dass es sich hier lediglich um Angaben handelt, welche zeigen sollen, welche Brauchbarkeit und Genauigkeit dem Verfahren zukommt, in wie weit also das zweite der genannten Teilprobleme als gelöst zu betrachten ist. Systematische, das dritte Teilproblem erledigende Härtemessungen, sowie zahlreiche, bei der Untersuchung auftauchende weitere Fragen, die zum Theil im Texte schon angedeutet sind, müssen späteren Arbeiten vorbehalten bleiben.<sup>1)</sup>

#### § 1. Bisherige Untersuchungen.

Man kann sich hinsichtlich der Definition und Bestimmung irgend einer Grösse, also auch der Härte, drei verschiedene Ziele stecken. Man kann erstens sich damit begnügen, festzustellen, dass die Härte in einem bestimmten Falle grösser ist, als in einem bestimmten anderen, und man kann hiernach die Körper in eine Reihe ordnen, in welcher jeder folgende Körper härter ist, als der vorhergehende. Den einzelnen Gliedern der Reihe kann man alsdann Nummern begeben; aber diese Nummern werden selbstverständlich nicht die Bedeutung von Zahlen haben. Ueberdies muss, um auch nur die Berechtigung der Nummern zu sichern, vorerst untersucht werden, 1) ob stets, wenn *B* härter als *A*, auch *A* weniger hart als *B* ist, 2) ob, wenn *C* härter als *B* und *B* härter als *A*, auch stets *C* härter als *A*

1) Die Beobachtungen wurden in den Räumen und mit den Mitteln des hiesigen physikalischen Instituts ausgeführt, dessen Director, Hrn. Prof. Winkelmann, ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank sage.

ist. Für manche physikalische Eigenschaften ist dies bekanntlich nicht der Fall, oder mindestens nicht für alle Körper, und es ist dann eben nicht möglich, alle Körper in eine einzige derartige Reihe einzuordnen. Erst wenn diese Möglichkeit festgestellt ist, ist es im Princip möglich, den zweiten Schritt zu machen, nämlich die Härtenummern durch Härtezahlen zu ersetzen, d. h. durch Zahlen, deren Verhältniss für irgend zwei Körper ihr Härteverhältniss darstellt. Man erhält dann ein relatives Maass der Härte, dessen Einheit willkürlich gewählt wird, etwa dadurch, dass man die Härte eines bestimmten Körpers gleich 1 setzt. Aber auch hier ist wieder zu bedenken, dass die Zahlen sehr wohl nicht bloß absolut, sondern auch in ihren Verhältnissen verschieden ausfallen, je nach der Wahl der Methode. Man kann endlich drittens zum absoluten Maass der Härte übergehen, d. h. sie für jeden Körper unabhängig von anderen Körpern oder einem Normalkörper durch absolute Grundeinheiten ausdrücken.

Die bekannteste und noch heute am meisten benutzte Definition und Methode, die des Ritzens, wonach ein Körper härter ist, als ein anderer, wenn er, in Spitzenform angewandt, eine ebene Fläche dieses anderen ritzt, liefert nur Härtenummern. Von den beiden, eine Scala ermöglichenden Voraussetzungen ist die erstere näherungsweise erfüllt, nämlich dann, wenn der Härteunterschied der beiden Körper ein beträchtlicher ist. Ist er nur gering, so beobachtet man dagegen sehr häufig, dass jeder von ihnen, in Spitzenform angewandt, eine ebene Fläche des anderen ritzt; man hilft sich alsdann damit, diesen Widerspruch auf Rechnung der Empfindlichkeit der Methode zu setzen, indem man sagt, diese beiden Körper seien gleich hart. Da auch die zweite der obigen Voraussetzungen in den bisher untersuchten Fällen sich als erfüllt erwiesen hat, steht der Aufstellung einer Reihe von beschränkter Genauigkeit nichts im Wege. Der erste, welcher dies that, Haüy, begnügte sich mit vier Stufen, deren Grenzen Kalkspath, Glas, Quarz bilden. Mohs ging bis zu zehn Stufen hinauf; und obgleich spätere Mineralogen noch einige Zwischenstufen einschalteten, weil es den Anschein hatte, als wären einige der Mohs'schen Stufen sehr beträchtlich grösser als andere, so ist es doch bis zum heu-

tigen Tage bei der Mohs'schen Scala geblieben, und zwar mit Recht, da für die auch nur annähernd gleiche Grösse der Stufen gar kein Anhalt vorliegt, und bei dem angeführten Mangel der Grundlagen eine weitere Verkleinerung der Stufen weit eher zu Fehlern als zu grösserer Genauigkeit führen würde.

Den Uebergang zu messenden Versuchen machte Frankenheim<sup>1)</sup>, indem er den Druck schätzte, den er mit der Hand ausüben musste, um mit einer bestimmten Spitze in der zu prüfenden Fläche einen Ritz zu erzeugen. Aber erst Seebeck<sup>2)</sup>, Franz<sup>3)</sup>, Grailich und Pekárek<sup>4)</sup>, F. Exner<sup>5)</sup>, Pfaff<sup>6)</sup>, Turner<sup>7)</sup> benutzten Apparate, welche Zahlenwerthe für diesen Druck, resp. für die bei bestimmtem Druck erzielte Tiefe des Eindringens anzugeben gestatteten und den Namen Sklerometer erhielten. Zunächst ist zu bemerken, dass, wie übrigens Exner selbst zugibt, eine wirkliche Messungsmethode hiermit gar nicht gewonnen ist. Denn eine Messung schliesst den wahren Werth der zu messenden Grösse in zwei Grenzen ein, von deren Abstand die Genauigkeit der Messung abhängt. Vorliegende Methode liefert aber nur eine obere Grenze; die Feststellung der unteren Grenze bleibt der Schätzung überlassen. Einen Fortschritt gegenüber der Frankenheim'schen Methode bedeutet die Seebeck'sche nur insofern, als sie die Schätzung von der Hand auf das Auge allein überträgt, das viel empfindlicher im Schätzen ist.<sup>8)</sup> Aber, hiervon abgesehen, sind gegen diese Definition und Methode vor allem zwei Einwände zu machen.

1) Frankenheim, *De cohaesione etc.* Inaug.-Diss. Breslau 1829.

2) Seebeck, *Progr.* Cöln. Real-Gymn. 1833.

3) Franz, *De lapidarum duritate.* Inaug.-Diss. Bonn 1850. *Pogg. Ann.* 80. p. 37. 1850.

4) Grailich u. Pekárek, *Wien. Ber.* 13. p. 410. 1854.

5) F. Exner, *Unters. üb. d. Härte an Krystallflächen.* Wien 1873.

6) Pfaff, *Münchn. Ber.* 1883. p. 55 u. 372. Wie Pfaff dazu kommt, in seinen Arbeiten stets von absoluter Härte zu reden, da es sich doch im günstigsten Falle (s. u.) um die relative handelt, ist mir unerfindlich, da doch der Ausdruck „absolut“ in Bezug auf Messen eine ganz bestimmte Bedeutung hat.

7) Turner, *Proc. Birm. Phil. Soc.* 5. (2) 1887.

8) Exner sagt: „Der grosse Unterschied zwischen dieser Methode und einer Messung wird jedem deutlich, der sich mit ihr beschäftigt.“

*Erstens* ihre sehr specielle Bedeutung, d. h. die Abhängigkeit des Resultats von zahlreichen speciellen Umständen. Specieell ist dabei zunächst das Material der Spitze, und dieses Bedenken wiegt um so schwerer, als das hierfür geeignetste Material, Stahl, das auch meist benutzt wird, nur schwer exact definirt, also kaum dafür gesorgt werden kann, dass bei verschiedenen Apparaten resp. Messungen Spitzen von gleichartigem Stahl Verwendung finden, wozu noch kommt, dass es nicht angängig ist, für alle Körper, weiche wie harte, dasselbe Ritzmaterial zu benutzen, weil sehr weiche unter einer sehr harten Spitze unmessbar kleine Drucke erfordern, harte aber nur durch eine sehr harte Spitze geritzt werden. So benutzte Franz für weniger harte Körper eine Stahlspitze, für härtere eine Diamantspitze, die Continuität stellte er her, indem er für zwei Körper Messungen mit beiden Spitzen ausführte. Die Härtezahlen dieser beiden Stoffe stehen nun allerdings bei Benutzung der beiden Spitzen in ziemlich genau gleichem Verhältniss; es wäre aber durchaus voreilig, zu schliessen, dass dies immer und insbesondere auch bei Körpern von grösserem Härteunterschied der Fall sein müsste. Specieell ist *zweitens* die Form der Spitze, also im wesentlichen der Grad ihrer Spitzigkeit; in den genannten Publicationen ist hierüber nichts gesagt, und er würde sich auch kaum mit Genauigkeit angeben lassen. Nun ist es aber zweifellos, nicht nur, dass bei verschiedenen Apparaten die Spitzen sehr verschieden scharf waren und sind, sondern auch, dass sich bei einem und demselben Apparat die Spitze mit der Zeit abnutzt. Da es einleuchtend ist, dass hierdurch das Resultat ganz wesentlich beeinflusst werden muss, so folgt, dass die Messungen überhaupt nicht miteinander vergleichbar sind. *Drittens* ist es die Art und Weise des Ritzens, welche eine sehr verschiedene sein kann, namentlich hinsichtlich der Geschwindigkeit der Bewegung und der Richtung des dabei ausgeübten Druckes, wie denn auch einige der genannten Beobachter Angaben über die geeignetste Geschwindigkeit und die passendste Stellung der Spitze machen. Dass der Einfluss der Geschwindigkeit unter Umständen bis zu einer die ganze Erscheinung umkehrenden Höhe anschwellen kann, zeigt die zuerst von Barnes und

Perkins und dann wiederholt festgestellte Thatsache, dass die Randfläche eines schnell rotirenden Körpers, an den eine Feile oder ein Grabstichel angelegt wird, unversehrt bleibt, ja sogar die letztgenannten Körper erheblich angreift, selbst wenn jener ganz beträchtlich weicher ist, als diese, wobei nähere Versuche lehren, dass es sich nicht um thermische oder andere Nebeneinflüsse, sondern um den directen Einfluss der Bewegung handelt; die Geschwindigkeit braucht übrigens, wie man mit der Zeit fand, durchaus nicht sehr gross zu sein — noch bei ein bis zwei Meter in der Secunde kann man das härteste Gusseisen mit stählernen Werkzeugen abdrehen.

Diese Betrachtungen führen naturgemäss auf die für unseren Gegenstand principiell wichtigste Frage, ob nämlich die vorliegende Definition im Princip annehmbar sei. Diese Frage muss entschieden verneint werden. Die bisher besprochenen Uebelstände treten dabei, so wichtig sie auch sein mögen, doch zurück hinter den Umstand, dass die durch Ritzen definirte Härte ein viel zu verwickelter Begriff ist, als dass Aussicht vorhanden wäre, auf ihr als Basis das Härteproblem zu lösen. Und zwar liegt die Complication wesentlich in dem in die Härte hineingelegten, in ihr aber nicht nothwendig liegenden Bewegungsvorgang, insbesondere der beim Ritzen stattfindenden lateralen Bewegung. Man kann sich auch sehr wohl vorstellen, wie man hierauf verfallen ist; man wird ursprünglich untersucht haben, ob die prüfende Spitze einen punktförmigen Eindruck in das zu prüfende Material macht, und nur, weil dieser sich schlecht erkennen lässt, wird man zu linienhaftem Eindruck übergegangen sein. Diese Vermuthung findet ihre Bestätigung in der Thatsache, dass schon lange vor der dynamischen die statische Methode der Härtemessung existirt hat. Da nun, wie sich zeigen wird, die statische Definition ausreicht, um die Härte als eine ganz charakteristische, selbständige und einfach zu verstehende Eigenschaft der Körper zu definiren, so ist alles weitere von Uebel. Damit soll durchaus nicht in Abrede gestellt werden, dass gerade die Methode des Ritzens interessante Ergebnisse geliefert hat, z. B. die Verschiedenheit der Härte einer und derselben Krystall-

fläche beim Ritzen in verschiedenen Richtungen; zu einem Verständniss dieser Erscheinungen wird man aber am besten gelangen, wenn man zunächst das statische Härteproblem löst und dann zusieht, welche Modificationen des so ermittelten Verhaltens eintreten, falls man von der eigentlichen Härte zum Widerstand gegen Ritzen übergeht. Auch in praktischer Hinsicht wird die Methode des Ritzens, z. B. zu raschen Interpolationsmessungen, von Werth bleiben, da sie sich durch Bequemlichkeit auszeichnet und in Fällen, wie der genannte, fehlerhafte Ergebnisse alsdann kaum noch zu befürchten sein werden.<sup>1)</sup>

Unter den bezeichneten Umständen ist es als ein Fortschritt zu bezeichnen, dass die statische Methode — statisch, insofern laterale Bewegungen ausgeschlossen sind — in neuerer Zeit von verschiedenen Seiten wieder aufgenommen worden ist; insbesondere sind hier die Arbeiten von Crace-Calvert und Johnson, Hugueny<sup>2)</sup>, Bottone<sup>3)</sup> und wiederum Pfaff<sup>4)</sup> zu nennen. Man schlägt, bohrt oder presst eine Spitze in das zu untersuchende Material ein und definirt die Härte entweder als das zur Erreichung einer bestimmten Tiefe erforderliche Belastungsgewicht, oder als die hierzu bei bestimmtem Druck nöthige Zahl von Umdrehungen des Bohrers (Mesosklerometer von Pfaff), oder als die Tiefe dieses Eindringens bei gegebener Belastung, oder endlich als die Zeit, welche bei gegebener Belastung erforderlich ist, um bei gleichförmigem Eindringen eine bestimmte Tiefe zu erreichen. Man ersieht aber schon aus dieser Zusammenstellung, dass hier verschiedene Momente ineinander greifen und zwar in einer nicht allgemein anzugebenden Weise; auch müssen dabei Annahmen betreffend die Proportionalität der genannten Grössen mit der Härte gemacht werden, welche zum Theil vielleicht nicht einmal angenähert richtig

1) Hugueny (s. u.), welcher auch schon derartige Betrachtungen angestellt hat, stellt schliesslich drei verschiedene „Härten“ auf, eine „tangentielle“ und zwei „normale“.

2) Hugueny, *Recherches exp. sur la dureté des corps*. Paris 1865. (Auszug in den *Ber. d. Strassb. Ges.* vom gleichen Jahre.)

3) Bottone, *Sill. Journ.* 1873, p. 457. — *Pogg. Ann.* 150. p. 644. 1873.

4) Pfaff, *Münchn. Ber.* 1884. p. 255.



sind. Aber noch wichtiger ist der Einwand, dass bei der hier geübten Behandlungsweise das betreffende Material nicht nur sehr stark beansprucht — das ist bei einer Härteuntersuchung natürlich nicht zu vermeiden — sondern an der zu untersuchenden Stelle geradezu zerstört wird, dass man also in dem Zeitpunkte, wo man die Härte misst, schon längst nicht mehr den ursprünglichen Körper vor sich hat. Es ergibt sich also, dass auch diese Methoden keine brauchbaren Ergebnisse liefern können.

Zur thatsächlichen Bekräftigung des in Obigem enthaltenen absprechenden Urtheils habe ich aus der bezüglichlichen Literatur zwei der wenigen grösseren Zahlenreihen herausgegriffen, welche einen Vergleich zulassen, nämlich diejenige von Franz, und die von Pfaff in seiner letzten Abhandlung mitgetheilte, mit dem Mesosklerometer erhaltene; in der ersten Tabelle sind die Zahlen für Gyps, in der zweiten die für Korund einander gleich gesetzt. Die beiden Zahlen für die Härte eines und desselben Materials stehen, wie man sieht, dort in einem bis zu 15 hinauf-, hier in einem bis zu 2,3 hinauf- und 0,2 hinabgehenden Verhältniss.<sup>1)</sup>

Gyps gleichgesetzt.

Stoff	Franz	Pfaff	Verhältniss
Gyps	6	6	1
Kalkspath	36	8	$4\frac{1}{2}$
Flussspath	144	20	7
Apatit	652	38	15
Feldspath	1040	105	10
Quarz	1770	160	11
Topas	2230	240	9
Korund	2650	340	8

Korund gleichgesetzt.

Stoff	Franz	Pfaff	Verhältniss
Korund	340	340	1,0
Topas	298	240	1,2
Quarz	228	160	1,4
Feldspath	134	105	1,3
Apatit	84	38	2,2
Flussspath	19	20	0,9
Kalkspath	5	8	0,6
Gyps	1	6	0,2

Das Verdienst, eine Definition der Härte aufgestellt zu haben, welche, ohne dem damit verbundenen Begriffe untreu zu werden, doch alle Mängel und Unklarheiten der früheren Definitionen vermeidet, gebührt Hertz.<sup>2)</sup> Erstens ersetzt

1) Aehnlich kolossale Differenzen ergeben für Metalle die Reihen von Bottone und von Hugueny (Kupfer = 100, Nickel 104 resp. 58, Platin 81 resp. 150, Blei 42 resp. 9 u. s. w.).

2) H. Hertz, Verh. Berl. physik. Ges. 1882. p. 67 u. Verh. d. Ver. z. F. d. Gewerbfl. 1882. p. 441.



er die bisher stets zur Prüfung benutzte Spitze durch eine kugelförmige Endfläche oder, richtiger gesagt — da doch die Spitze nichts anderes als eine derartige Kugelfläche mit sehr kleinem Radius ist — er gibt ihr eine nicht sehr kleine, sonst beliebige, aber genau messbare Krümmung; zweitens lässt er dahingestellt, aus welchem Material die Spitze bestehe, derart, dass man hierfür, wenn man es für wünschenswerth erachtet, auch denjenigen Stoff wählen kann, aus welchem der zu untersuchende Körper besteht; das Ergebniss hängt alsdann überhaupt von keinem fremden Material ab; drittens endlich bringt er dem zu untersuchenden Körper keine Verletzung von bestimmtem Grade bei, sondern lässt ihn nur eben seine Elasticitätsgrenze erreichen. Hiernach lautet die Definition der Härte folgendermaassen: Die Härte ist die Elasticitätsgrenze eines Körpers bei Berührung einer ebenen Fläche desselben mit einer kugelförmigen Fläche eines anderen Körpers. Damit ist zugleich der Begriff der Härte eingereiht unter die übrigen analogen Begriffe, welche sich auf die Vorgänge des Zuges, der Biegung u. s. w. beziehen. Es kommt nun freilich darauf an, theoretisch zu ermitteln, wie sich bei der Berührung zweier Körper die Druck- und Oberflächenverhältnisse gestalten, da hiervon die Beanspruchung des Materials und somit die Lage der Elasticitätsgrenze abhängen wird. Durch die Lösung dieses Problems hat Hertz<sup>1)</sup> die Grundlage für exakte Härtemessung im Princip sichergestellt. Weniger erfolgreich war er bei seinen Versuchen, eine geeignete Methode ausfindig zu machen und wirkliche Härtemessungen vorzunehmen, sodass er sie sehr bald aufgab. Die einzigen von ihm ermittelten Zahlen beziehen sich auf Glas, und zwar erhielt er für die Härte desselben

durch Pressen einer harten Stahllinse gegen Spiegelglas . . .	135 kg/qmm
aus dem Zusammenstoss zweier Glaskugeln . . . . .	150    "
durch Zusammenpressen zweier dünner Glasstäbe . . . .	190    "

Diese Zahlen sind allerdings erheblich verschieden, und es dürfte nach meinen Erfahrungen nicht zulässig sein, mehr als einen kleinen, etwa den dritten oder vierten Theil der

1) H. Hertz, Crelle's Journ. 92. p. 156. 1832.

Differenzen durch die vermuthliche Verschiedenheit der geprüften Glassorten zu erklären. Es bleiben also in der That Differenzen bestehen; auf ihre Erklärung kann jedoch hier um so weniger eingegangen werden, als die Zahl der Versuche im Verhältniss zur Mannigfaltigkeit der benutzten Körperperformen eine zu kleine ist und Angaben über die Dimensionen der Körper, sowie über das Detail der gemessenen Erscheinungen nicht gemacht sind.

## § 2. Theorie.

Die drucklose Berührung einer Ebene mit einer Kugelfläche findet in einem Punkte statt. Wird jetzt ein bestimmter Normaldruck ausgeübt, so verändern sich beide Flächen innerhalb eines gewissen Bereichs, die Ebene krümmt sich, die Kugelfläche plattet sich bis zu einem gewissen Grade ab, und damit geht der Berührungspunkt in eine beiden Körpern gemeinsame Fläche über. Diese Fläche heisst die Druckfläche; sie ist weder eben, noch von der Krümmung der Kugelfläche, ihre Krümmung liegt vielmehr zwischen beiden Werthen; wie gross sie ist, hängt nicht nur von der Krümmung der Kugelfläche, sondern auch von den Elasticitätsverhältnissen der beiden Körper ab; begrenzt endlich ist die Druckfläche durch eine Kreislinie.

Wird der ausgeübte Druck gesteigert, so nimmt die Druckfläche an Grösse zu, und der gesteigerte Druck vertheilt sich somit auf eine grössere Fläche. Nun hängt die Beanspruchung des Materiales offenbar nicht von dem ausgeübten Gesamtdruck, sondern von dem Druck auf die Flächeneinheit ab, und es kommt daher darauf an, wie sich diese letztere Grösse bei Steigerung des Gesamtdruckes verhält, resp. nach welchem Gesetze sie selbst wächst — denn dass auch der Druck pro Flächeneinheit wächst, folgt schon aus den bekanntesten Erfahrungsthatssachen. Nach welchem Gesetze der Einheitsdruck mit dem Gesamtdrucke zunehmen wird, hängt von dem Gesetze ab, nach welchem die Druckfläche mit dem Gesamtdrucke wächst. Die Theorie zeigt nun, dass der Radius der Druckfläche wie die Kubikwurzel aus dem Gesamtdruck wächst, also die Druckfläche selbst wie die  $\frac{2}{3}$ . Potenz desselben; so viel also geht durch

Vertheilung verloren, und der Einheitsdruck steigt nur wie die Kubikwurzel aus dem Gesamtdruck. Auch die Frage, wie sich der Gesamtdruck auf die Fläche vertheilt, wird von der Theorie beantwortet, und zwar dahin, dass der Druck zu einer bestimmten Zeit vom Mittelpunkte der Druckfläche aus, wo er am grössten ist, nach dem Rande hin, wo er Null ist, allmählich und zwar nach dem Gesetze  $\sqrt{1-x^2}$  ( $x$  der Bruchtheil des Druckflächenradius, um welchen die betreffende Stelle vom Mittelpunkte absteht), abnimmt; der oben schlecht-hin als solcher bezeichnete Einheitsdruck hat also nur die Bedeutung eines Durchschnittswerthes, der im Mittelpunkt stattfindende Maximalwerth verhält sich zu ihm wie 3:2. Wächst nun der Gesamtdruck mehr und mehr, so wird auch der letztgenannte Maximaldruck immer grösser, und bei einem bestimmten Werthe desselben wird der eine der beiden Körper oder werden beide, falls sie aus demselben Stoffe bestehen, die Elasticitätsgrenze erreichen, was sich darin zeigen wird, dass bei einem plastischen Körper eine dauernde Deformation eintritt, also eine Deformation, die auch nach Aufhebung des Druckes bestehen bleibt, dass dagegen bei einem spröden Körper der Zusammenhang der Theile an gewissen Stellen, also durch einen Sprung, aufgehoben wird, *Dieser Grenzwertb des im Mittelpunkte der Druckfläche in normaler Richtung herrschenden Einheitsdruckes ist nach der Definition von Hertz die Härte des betreffenden Körpers.* Ausser dem Normaldruck herrschen in jedem Punkte natürlich auch seitliche Drucke, und man kann dieselben wenigstens im grossen einigermaassen verfolgen. Im Mittelpunkte der Druckfläche sind sie positiv, d. h. hier findet allseitige Compression des Materiales statt, woraus für unsere Frage hervorgeht, dass hier ein Sprung nicht zu erwarten ist. Wohl aber ist dies in der Nachbarschaft des Randes der Druckfläche der Fall, da hier der seitliche Druck negativ, d. h. vom Charakter eines Zuges ist. Da aus Symmetriegründen überdies die Kreisform folgt, so werden wir einen kreisförmigen, die Druckfläche umschliessenden Sprung erhalten.

Bisher wurde ein bestimmtes System zweier sich berührender Körper angenommen. Es entsteht jetzt die Frage, wie sich die Verhältnisse ändern, wenn es durch ein anderes,

in irgend einer Weise von jenem abweichendes, ersetzt wird. Die Abweichung kann im wesentlichen nur zwei Punkte betreffen; es kann nämlich 1) die Kugelfläche eine andere Krümmung haben, und es können 2) die Körper aus Stoffen anderer Elasticität bestehen. Was den ersten Punkt betrifft, so zeigt die Theorie, dass bei sonst gleichen Umständen der Radius der Druckfläche der Kubikwurzel aus dem Krümmungsradius der Kugelfläche, also die Druckfläche selbst seiner  $\frac{2}{3}$ . Potenz direct proportional ist. Bei gleichem Gesamtdruck ist also der Einheitsdruck und folglich auch der Maximaldruck der Kubikwurzel aus dem Krümmungsradius proportional. Ist nun dieser Maximaldruck die maassgebende Grösse, so muss sein der Elasticitätsgrenze entsprechender Grenzwert unabhängig vom Krümmungsradius sein. Es muss also der Grenzwert des Gesamtdruckes dem Quadrate des Grenzwertes der Druckfläche proportional sein, oder, wenn man hierin mit Hülfe der obigen Beziehungen den Radius der Druckfläche durch Gesamtdruck und Krümmungsradius ausdrückt, es muss der Grenzwert des Gesamtdruckes mit dem Quadrate des Krümmungsradius wachsen. Auf den zweiten Punkt soll hier zunächst nicht näher eingegangen werden, es sei nur bemerkt, dass unter sonst gleichen Umständen die Grösse der Druckfläche von einer Combination der Elasticitätsconstanten der Stoffe abhängt; in dem hier vorerst ausschliesslich zu betrachtenden Falle, dass die beiden Körper aus dem gleichen Stoffe bestehen, wird diese Abhängigkeit natürlich eine besonders einfache.

Um die angeführten Gesetze in Formeln zu bringen, sollen folgende Bezeichnungen eingeführt werden. Es sei:

$\rho$  der Krümmungsradius der Kugelfläche in Millimetern;

$p$  der ausgeübte Druck in Kilogrammen;

$P$  sein Grenzwert, d. h. sein Werth im Augenblicke des Eintrittes einer bleibenden Deformation;

$p_1$  der Einheitsdruck im Mittelpunkte der Druckfläche, also der Maximaldruck, in Kilogrammen pro Quadratmillimeter;

$P_1$  sein Grenzwert, also die „theoretische Härte“;

$d$  der Durchmesser der Druckfläche in Millimetern (da

er in den Beobachtungen unmittelbar auftritt, ist er dem oben stets betrachteten Radius vorzuziehen);

$D$  sein Grenzwert in Millimetern;

$H$  die wahre Härte, die, wie sich zeigen wird, von der theoretischen in einer gewissen Hinsicht verschieden ist;

$q$  zur Abkürzung der Quotient  $p/d^3$ ;

$Q$  sein Grenzwert;

$f$  die Grösse der Druckfläche in Quadratmillimetern;

$F$  ihr Grenzwert;

$E$  der Elasticitätsmodul des Materiales in Kilogrammen pro Quadratmillimeter;

$\mu$  seine Elasticitätszahl, d. h. das Verhältniss der Quercorrection zur Längsdilatation;

$E'$  zur Abkürzung der Quotient  $E/(1 - \mu^2)$ .

Schliesslich sollen eckige Klammern bedeuten, dass die eingeschlossene Grösse nicht in obigen absoluten Maassen, sondern in den zufälligen Beobachtungsmasssen ausgedrückt ist.

Hiernach ergeben sich folgende Formeln:

$$f = \frac{\pi}{4} d^2, \quad F = \frac{\pi}{4} D^2,$$

$$p_1 = \frac{3}{2} \frac{p}{f} = \frac{6}{\pi} \frac{p}{d^2}, \quad P_1 = \frac{3}{2} \frac{P}{F} = \frac{6}{\pi} \frac{P}{D^2},$$

für ein und dasselbe  $\rho$  und  $E'$ :

$$\frac{d}{\sqrt[3]{p}} = \text{const.}, \quad \text{also} \quad \frac{d^3}{p} = \text{const.}, \quad \text{also}$$

$$(1) \quad q = \text{const.},$$

ein constanter Werth, mit dem also auch der Grenzwert  $Q$  übereinstimmt. Folglich für gleiches  $\rho$  und  $E'$ :  $p_1/\sqrt[3]{p} = \text{const.}$

Für verschiedene  $\rho$ , aber ein und dasselbe  $E'$ :  $d/\sqrt[3]{p\rho} = \text{const.}$ , also:

$$(2) \quad \rho q = \text{const.};$$

für verschiedene  $\rho$  und  $E'$ :

$$d = \sqrt[3]{\frac{12 P \rho}{E'}}, \quad D = \sqrt[3]{\frac{12 P Q}{E'}};$$

für verschiedene  $\rho$ , aber gleiches  $E'$ :

$$(3) \quad P_1 = \text{const.}, \text{ also: } \left\{ \begin{array}{l} \frac{P}{D^2} = \text{const.}, \\ \frac{P}{\varrho^2} = \text{const.}, \\ \frac{D}{\varrho} = \text{const.}; \end{array} \right.$$

drei Gleichungen, welche nur verschiedene Ausdrucksweisen einer und derselben Beziehung sind. Endlich für ein bestimmtes  $\varrho$  und  $E'$  die theoretische Härte:

$$(4) \quad P_1 = \frac{6}{\pi} \frac{P}{D^2} = \frac{1}{\pi} \sqrt[3]{\frac{E'^2 P}{\varrho^2}} = \frac{6}{\pi} \sqrt[3]{P \varrho^2}$$

und nebenbei die Elasticitätsconstante  $E'$ :

$$(5) \quad E' = 12 \varrho \varrho.$$

### § 3. Methode.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, dass man, um aus den Erscheinungen bei der Berührung einer ebenen und einer kugelförmigen Fläche gleichen Materiales die Härte desselben ableiten zu können, den Druck, unter welchem die Berührung stattfindet, bis zur Elasticitätsgrenze steigern, den Augenblick, in welchem diese erreicht ist, genau feststellen und in diesem Augenblicke zwei Grössen: den Gesamtdruck und den Durchmesser der Druckfläche messen muss. Die erste der Formeln (4) gibt dann die theoretische Härte. Für die Genauigkeit des Ergebnisses ist es offenbar misslich, dass man jede der beiden Grössen  $P$  und  $D$  nur einmal messen kann, und es erscheint wünschenswerth, wenigstens für die Grösse  $D$  — denn für  $P$  ist es augenscheinlich nicht möglich — hierin Wandel zu schaffen; dazu können die beiden anderen Formeln (4) Anwendung finden. Die eine von ihnen erfordert, ausser der Messung von  $P$  noch die Kenntniss von  $\varrho$  und  $E'$ ; während man nun  $\varrho$  als aus der Herstellung der Kugelfläche bekannt annehmen kann, würde man gezwungen sein,  $E'$ , also  $E$  und  $\mu$  entweder aus den für den betreffenden Stoff vorliegenden Messungen zu entnehmen oder diese Messung an anderen Stücken desselben Materiales selbst vorzunehmen, beides wenig empfehlenswerthe Auskunftsmittel, da die Elasticitätsverhältnisse bekanntlich mit der kleinsten Verschiedenheit des Stoffes und selbst von individuellem

Stück zu Stück oft nicht unerheblich variiren. Dagegen ist die letzte der Formeln (4) in jeder dieser Hinsichten durchaus brauchbar; sie setzt nämlich ausser der Messung von  $P$  lediglich die Kenntniss von  $q$  voraus, die man sich, da bei zunehmendem Gesamtdruck  $q$  constant bleibt, aus einer grösseren Zahl von Messungen bei wachsendem  $p$  verschaffen kann, für die man also nicht auf die Messung des einzigen Grenzwertes beschränkt ist. Im Gegentheil, es kann sogar nur vortheilhaft sein, diesen Grenzwert  $Q$ , falls er von den übrigen Werthen abweichen sollte, nicht mit zur Bildung des Mittelwerthes von  $q$  zu benutzen, da in dem Augenblicke, wo man ihn beobachten kann, der Körper schon eine bleibende Deformation erfahren hat. Dass man auf diese Weise gezwungen wird, die Drucksteigerung nach und nach vorzunehmen, kommt nicht in Betracht, da ein solches Verfahren ohnehin geboten ist, wenn man nicht aus diesem oder jenem leicht ersichtlichen Grunde für den Grenzdruck einen zu grossen oder zu kleinen Werth zu finden, Gefahr laufen will.

Am einfachsten ist der Eintritt der Elasticitätsgrenze, wie schon erwähnt, bei spröden Körpern zu constatiren, und zwar durch das plötzliche Auftreten eines Sprunges; nur in seltenen Fällen bereitet dieselbe sich durch allmähliche Ausbildung einer Rille vor, und in diesen Fällen handelt es sich meist um Unregelmässigkeiten im Material oder um Abweichungen von dem Charakter der Sprödigkeit. Es wurden daher zunächst spröde Körper ins Auge gefasst und die Methode vorerst dem Umstande angepasst, dass fast alle spröden Körper, namentlich die Gläser und die meisten Krystalle, mehr oder weniger durchsichtig sind.

Der Körper mit kugelförmiger Fläche wird in Form einer planconcaven Linse von 1 bis 30 mm Krümmungsradius, der Körper mit ebener Fläche in Form einer planparallelen Platte von rund 11,6 mm freiem Durchmesser und 8 mm Dicke angewendet, also von einer im Vergleich zur Breite hinreichenden Dicke, um eine Durchbiegung der Platte als solcher auszuschliessen. Die Platte ist fest, die Linse frei aufgestellt; der Druck wird, durch Vermittelung eines Hebels, durch Gewichte erzeugt. Die Druckfläche und das Auftreten des Sprunges werden, um naheliegenden Einwän-



den zu begegnen, in unveränderter Drucklage von Platte und Linse beobachtet, und zwar, da es sich um sehr kleine Grössen handelt, mit einem Mikroskop, normal durch die Platte hindurch. Die Druckfläche erscheint dabei als ein dunkler, kreisförmiger Fleck, der ebenso wie die ihn umgebenden Ringe als Interferenzerscheinung aufzufassen ist; übrigens finden auch die Durchmesser dieser Ringe, wie sich zeigen wird, bei den Beobachtungen Verwerthung. Die Einzelheiten der Methode müssen an der Hand des Apparates besprochen werden.

#### § 4. Apparat.

Der durch freundliche Vermittelung von Hrn. Abbe in dem hiesigen optischen Institute von Zeiss ausgeführte Apparat, bei dessen Construction meine hiesigen Fachgenossen, insbesondere aber Hr. Abbe selbst, mir mit werthvollen Rathschlägen zur Hand gingen, ist in der Figur in einem schematischen Schnitt mit Fortlassung nebensächlicher Dinge dargestellt. Er ist so gebaut, dass er genügende Festigkeit besitzt, um den grossen Drucken, denen er ausgesetzt ist, gewachsen zu sein; zugleich ist er zur möglichsten Vermeidung von Erschütterungen an einem Pfeiler eines Kellersimmers mittelst starker Bänder montirt. Die gusseiserne Grundplatte  $GG'$  hat T förmigen Querschnitt, 730 mm Länge, 75 mm Breite und der Länge nach einen centralen Schlitz. Der auf ihr aufgeschraubte Träger  $T$  enthält die Lager  $t$  für die Schneiden  $D$ , welche den Drehpunkt für den schmiedeeisernen zweiarmligen Hebel  $HH'$  bilden. Der kürzere linke Schenkel  $H$  hat in 50 mm horizontalem Abstände von der Drehaxe eine ringförmige Erweiterung  $U'$ , deren conische Hohlung zur Aufnahme des die Linse  $L$  tragenden Zapfens  $Z$  dient. Von dem etwa zehnmal so langen rechten Hebelarm  $H'$ , der in der Schneide  $c$  endet, ist in der Figur ein längeres Stück weggelassen. Die Platte  $p$  aus dem zu untersuchenden Material befindet sich in der centralen Durchbohrung der oberen Platte  $oo'$  eines Trägers, welcher aus dieser, der unteren Platte  $u$  und einem Paar sie verbindender starker Säulen besteht, von denen in der Figur, da sie mit dem Linsenzapfen in einer Linie liegen, nur ein Stumpf  $s$  ange-



deutet ist. Die Platte  $oo'$  ist 16 mm stark, mit ihrer unteren Fläche schliesst diejenige der zu untersuchenden Platte  $p$  in einer Linie ab. Der ganze Kasten lässt sich in dem Schlitz der Grundplatte verschieben und mittelst der kräftigen Flügelschraube  $S_1$  derart feststellen, dass ein gewünschter Punkt der Platte  $p$  genau über den höchsten Punkt der Linse  $L$  kommt. In ähnlicher Weise lässt sich das Mikroskop  $M$  verschieben und mittelst der Flügelschraube  $S_2$ , sowie auf Grund der Form des Statives ebenfalls genau vertical über dem höchsten Punkte der Linse aufstellen. Die Linse  $L$  ist in den Zapfen  $Z$  eingekittet, die Platte  $p$  in die Platte  $oo'$ , in die sie genau passt, einfach eingesetzt, am Herausfallen wird sie durch zwei über ihren Rand geschobene Scharniere verhindert. Das Mikroskop enthält ein Ocularmikrometer  $m$  und empfängt seine Beleuchtung, da sie von unten wegen Behinderung durch Platte und Linse nicht möglich ist, von der Seite, und zwar durch eine Gasflamme  $F$ , deren Strahlen durch eine Oeffnung im Rohr auf ein rechtwinkeliges, nur dessen eine Hälfte einnehmendes Prisma  $n$  fallen, von hier nach unten und von dort wieder nach oben reflectirt werden, um endlich in der freien Hälfte des Rohres zum Auge des Beobachters zu gelangen. Der rechte Hebelarm  $H'$  kann mittelst der Schraube  $A$  in so hoher, und folglich der kurze Hebelarm  $H$  in so tiefer Stellung festgelegt werden, dass eine vorzeitige Berührung zwischen Linse und Platte ausgeschlossen ist. Wird  $A$  herabgelassen, so würde der lange Hebelarm bei weitem das Uebergewicht gewinnen, wenn dieses nicht durch den schmiedeeisernen Arm  $W$  mit dem Laufgewicht  $w$  ausgeglichen werden könnte; die Form von  $W$  war durch die Umstände geboten, ihre nachtheilige Wirkung auf die Empfindlichkeit des Hebels ist aber durch Hochlegung des letzten Armgliedes mit dem Laufgewicht  $w$  wieder aufgehoben. Letzteres wird so gestellt, dass zwischen Linse und Platte noch ein kleiner Zwischenraum bleibt, und alsdann durch Aufsetzen kleiner Ringe  $r$  auf den Stift  $q$  die Berührung eben hergestellt, was sich an der Verwandlung des bunten Interferenzcentrums in ein schwarzes zu erkennen gibt. Zur Wiederherstellung dieses Zustandes in jedem gewünschten Augenblicke und gleichzeitig zur Präcisirung des

Verlaufes der Versuche dient der am Ende der Grundplatte mittelst des Trägers  $U$  aufgeschraubte Hebel  $KK'$ . Das Gehänge  $R$ , an dessen Haken verschieden grosse Waagschalen angehängt werden können, hat nämlich die Form eines Rahmens, in dessen Innerem, in gewissem Abstände übereinander, das Lager  $e$  und die Schneide  $c'$  angebracht sind; wird nun durch Senkung der Schraube  $B$  der Hebelarm  $K$  gesenkt, also  $K'$  gehoben, so nimmt das an diesem Hebel angebrachte Lager  $e'$  die Schneide  $c'$  des Gehänges auf, hebt dieses somit in die Höhe und entlastet dadurch den Haupthebel  $HH'$ ; wird umgekehrt  $B$  hochgeschraubt, so senkt sich das Gehänge, die Schneide  $c$  nimmt  $e$  auf, und der Haupthebel wird belastet. Durch alle diese Einrichtungen wird es erreicht, dass im Laufe einer ganzen Versuchsreihe alle Stösse und plötzlichen Aenderungen ausgeschlossen bleiben, und es erfolgt die Belastung durch hinzugefügte Gewichte, durch Drehen der Schraube  $B$  und unter Mitwirkung der Federung des Hebelarms, in beliebig langsamer und allmählicher Weise. Im allgemeinen wurde hiernach vor jeder Steigerung des Druckes durch vollständige Entlastung die drucklose Berührung zwischen Linse und Platte wiederhergestellt (siehe jedoch weiter unten).

#### § 5. Allgemeines über die Beobachtungen.

Der Gang einer normalen Versuchsreihe — vorbehaltlich späterhin eintretender Vereinfachungen — gestaltet sich folgendermaassen. Man reinigt Linse und Platte sorgfältig von Staub, Fettigkeit, Wasser u. s. w. und bringt alsdann jene in den Zapfenträger, diese in den Plattenkasten, in welchen man sie so fest wie möglich festschraubt. Man stellt die Schraube  $A$  so hoch, dass man den Plattenkasten ohne Gefahr der Berührung der Linsenkuppe über diese bringen kann, schiebt das Mikroskop darüber und sucht eine geeignete und den besonderen Zwecken der Versuchsreihe entsprechende Plattenstelle für die Berührung aus. In dieser Stellung zieht man  $S_1$  fest an, alsdann, nachdem man durch Verschiebung des Mikroskops die Druckstelle möglichst in die Mitte des Gesichtsfeldes gebracht hat, auch  $S_2$ . Die Schraube  $A$  hat man hierbei, da man sonst die Druckstelle

nicht sieht, schon mehrfach, aber am besten nur bis nahe zur Herstellung der Berührung, lüften müssen; jetzt lüftet man sie, bis die Berührung eben erfolgt; ist dies der Fall, ehe der Hebel frei schwebt, so ist das ein Zeichen dafür, dass die lange Seite zu schwer ist, und man muss *w* weiter hinaus schieben, bis schliesslich, eventuell unter Auflage eines kleinen Ringes auf *q*, bei freiem Hebel eben Berührung eintritt; man kann hier bis auf 1 g Genauigkeit gelangen — viel mehr, als später von Bedeutung sein wird. Nun beginnt man mit der Belastung und benutzt als erste solche das Gehänge *R*, indem man die bisher möglichst tief stehende Schraube *B* hebt, bis zwischen *e* und *c* Berührung eintritt, und dann ganz langsam noch weiter, bis die Uebertragung der Last *R* von *KK'* auf *HH'*, die infolge der Federung allmählich erfolgt, beendet ist; man kann dabei *B* so langsam drehen, dass das im Mikroskop beobachtete Wachsthum des Fleckes ein kaum merkliches ist, der Substanz also gestattet ist, ganz langsam in den Zwangszustand überzugehen. Fürchtet man, dass die 227 g, welche das Gehänge wiegt, als erste Etappe schon zu viel seien, so hängt man kleinere Gewichte mittelst einer Schnur an. Hat man den Fleckdurchmesser gemessen, so befreit man den Haupthebel wieder vom Gehänge, um nun die Waagschale an dasselbe anzuhängen, und, nach erfolgter Belastung des Haupthebels, wieder *d* zu messen. So setzt man dies fort, fügt schliesslich, wenn man Grund zu der Annahme hat, dass man der Grenze nahe sei, nur noch kleine Gewichte hinzu, und erhält schliesslich, wenn der Sprung eingetreten ist, die Grössen *P* und *D*. Diese Methode hat den Vortheil, dass man in Ruhe und ohne weitere Vorsicht Gewichte auflegen kann, ohne dass diese Manipulationen die Druckstelle beeinflussen; sie hat freilich das Eigenthümliche, dass man, ehe man zu den Endwerthen gelangt, Platte und Linse mehrfach den Cyclus: Zwangszustand — natürlicher Zustand, hin und her durchlaufen lässt. Es wurden daher auch einige Reihen mit stetig wachsender, nie unterbrochener Belastung ausgeführt, dabei aber die Gewichte ganz sacht aufgesetzt, anfangs noch gestützt und ihre Last erst nach und nach auf die Waagschale übertragen; in der Nähe der Grenze wurde überdies Sand,

welcher ganz behutsam aufgeschüttet wurde, als Zusatzgewicht benutzt. Dabei zeigte sich nun, dass zwar eine Reihe von Einzelheiten anders ausfiel, dass Endziel der vorliegenden Untersuchung aber nicht alterirt wurde. Ganz unzulässig ist es dagegen, und zwar auch schon im Anfang der Reihe, d. h. bei kleinen Drucken, die Belastung rasch herzustellen, d. h. die Schraube *B* rasch zu drehen; der Sprung tritt dann, erklärlich genug, stets zu früh ein, und zuweilen um ein beträchtliches.

Ausser den zusammengehörigen Werthen von *p* und *d*, *P* und *D*, wurden meist noch einige andere Grössen beobachtet, theils zu Correctionszwecken (s. w. u.), theils für spätere Betrachtungen. So namentlich die Durchmesser der Newton'schen Ringe und der Durchmesser des Sprunges. In Bezug auf letzteren sei hier, indem die weitere Untersuchung einer besonderen Mittheilung vorbehalten wird, nur angeführt, dass er — bei isotropen Stoffen — in der That kreisförmig, mit der Druckfläche concentrisch, aber mit ihrem Rande nicht zusammenfallend ist, sondern diesen in einem bestimmten Gesetzmässigkeiten unterworfenen Abstände umgibt, während er bei Krystallen eine Gestalt hat, welche zwischen einem Kreise und einem Polygon (Sechseck, Rhombus, Dreieck u. s. w.) die Mitte hält.

Hinsichtlich der Genauigkeit, mit der sich die Messungen ausführen lassen, ist nur in Bezug auf den Durchmesser des Flecks etwas hinzuzufügen. Es zeigte sich, dass der Fleck am deutlichsten wurde bei schwacher Beleuchtung, weil dann die Flamme klein und die störende Reflexion von der oberen Plattenfläche gering ausfiel. Im übrigen ist die Schärfe des Fleckrandes in verschiedenen Fällen und selbst bei demselben Fleck zuweilen an verschiedenen Stellen eine sehr verschiedene, aber meist ausreichend, um 0,1 Scalenthail noch gut schätzen zu können.

Schliesslich sei zur öconomischen Seite der Versuche noch bemerkt, dass man mit jeder Linse und jeder Platte zahlreiche Messungen, wie solche behufs Gewinnung von Mittelwerthen nothwendig sind, ausführen kann, mit jener, weil sie (s. w. u.) meist unversehrt bleibt, mit dieser, weil sie Raum für 30—40 Sprünge auf jeder Seite darbietet; zur

Festlegung der einzelnen Versuche ist es dabei gut, die augenblicklich nicht benutzte Seite in unschädlicher Weise mit einem Coordinatennetz zu versehen. Es ist überraschend, wie wenig sich die Sprünge gegenseitig beeinflussen, selbst wenn sie sehr nahe bei einander liegen; ja, es wurden sogar zuweilen bei sich umschliessenden oder schneidenden Sprüngen ganz brauchbare (aber natürlich weiterhin nicht benutzte) Werthe erhalten. Eine Anschauung von diesen Verhältnissen gibt die den freien Theil einer Platte darstellende Fig. 2; obwohl ihr bereits 28, je nach der erzeugenden Linse verschieden grosse Sprünge beigebracht sind, bietet sie doch, wie man sieht, noch Raum für weitere Versuche.

#### § 6. Constanten und Fehlerquellen.

Die zunächst zu ermittelnden Constanten des Apparats sind der Werth eines Theiles des Ocularmikrometers und das Verhältniss der Hebelarme. Jener wurde durch Vergleichung mit einem Objectmaassstab ermittelt und zwar am genauesten schliesslich in der Weise, dass eine Glasplatte, in deren Unterseite Zehntelmillimeter eingeritzt waren, in der Lage *P* beobachtet wurde. Es fand sich:

$$27 \text{ sc} = 1 \text{ mm},$$

mit einer gleich zu besprechenden Abweichung am Rande. Das Verhältniss der Hebelarme hätte bei der Gestalt des Hebels auf directem Wege nur ungenau ermittelt werden können; es wurde daher an die Stelle des Linsenzapfens *Z* ein Zapfen mit einer Spitze gebracht, auf diese eine kräftige Wagschale, die unter die Grundplatte herunterhing, gebracht und mit den aufgelegten Gewichten ins Gleichgewicht mit einer kleineren an das Gehänge *R* gehängten Wagschale nebst Gewichten gebracht. Es ergab sich auf diese Weise die Verhältnisszahl:

$$v = 9,8$$

mit einem wahrscheinlichen Fehler von  $\pm 0,01$ , d. h. etwa  $\frac{1}{1000}$  des Werthes. Hiernach sind alle im Mikroskop gemessenen Längen mit 27 zu dividiren, und aus dem beobachteten Gewicht, in dem natürlich das Gewicht von Gehänge und Wagschale mit enthalten ist, ergibt sich der wirkliche Druck zwischen Linse und Platte durch Multiplication mit 9,8.

Die dritte Constante ist die für verschiedene Reihen

verschiedene Linsenkrümmung. Eigene Messungen wurden hier nicht ausgeführt; vielmehr begnügte man sich, ausser den Werthen der Radien selbst auch die vermuthlichen Fehlergrenzen an der die Herstellung der Linsen leitenden Stelle zu ermitteln, und diese Fehlergrenzen gingen nie über das Maximum von 0,1 mm hinaus, waren aber bei den stärker gewölbten Linsen noch beträchtlich kleiner.

Eine wichtige Frage ist ferner die, ob der im Mikroskop beobachtete schwarze Fleck seiner Grösse nach die Druckfläche unmittelbar wiedergibt, oder ob, und eventuell welche Correctionen vorerst noch vorzunehmen sind. Es sind hier vier Correctionen denkbar:

1) Wegen des Umstandes, dass eine fast vollständige Auslöschung des Lichtes bekanntlich nicht nur in der Berührungsfläche von Platte und Linse, sondern noch darüber hinaus bis zu der Stelle stattfindet, wo der verticale Abstand beider etwa  $\frac{1}{6}$  Wellenlänge (je nach der Beleuchtung subjectiv etwas mehr oder weniger) beträgt, der Fleck also um so viel grösser erscheint, als die wirkliche Druckfläche. Man könnte diese Correction aus der durch die Drucktheorie gegebenen Gestalt der Linse in allgemeiner und auf jeden einzelnen Fall anwendbarer Weise berechnen, und es ist das in der That geschehen; einfacher und von gewissen, hier nicht näher zu erörternden Annahmen in geringerem Grade abhängig ist aber das Verfahren, welches auf der Erwägung beruht, dass der erste, den schwarzen Fleck umgebende dunkle Ring sich da befindet, wo der verticale Abstand von Linse und Platte eine halbe Wellenlänge beträgt. Nun kann man, da die Druckfläche relativ sehr klein ist, die Krümmung vernachlässigen und erhält also das Ergebniss, dass die abzuziehende Correction  $\frac{1}{3}$  des Abstandes des ersten Ringes vom Fleckrande, wohlverstanden vom wahren Fleckrande beträgt; von dem der Beobachtung zugänglichen Abstände  $\epsilon$  des Ringes vom scheinbaren Fleckrande beträgt sie hiernach die Hälfte von  $\epsilon$ , und da diese Correction zu beiden Seiten des Durchmessers stattzufinden hat, muss man von  $d$  gerade  $\epsilon$  abziehen. Hiernach, sowie unter Berücksichtigung einiger weiterer Umstände, kann man sich für einen bestimmten Stoff eine Tabelle der Correctionen als Functionen von

Druck und Linsenkrümmung herstellen; man kann sich aber auch eine für alle Stoffe näherungsweise geltende Tabelle verschaffen, wenn man als Variable Linsenkrümmung und Fleckgrösse einführt; diese Tabelle (die Fleckgrössen in Scalentheilen, die Correctionen in Zehntel Scalentheilen) sei hier wiedergegeben:

	$\varphi = 1$	3	4	5	10	12	15	30
$d =$								
5	1	3	4	4	6	7	8	12
10		2	2	3	4	5	6	10
15		1	1	2	3	4	6	9
20			1	2	3	3	5	8
25				1	2	3	4	7
30				1	2	2	3	6
35					1	2	3	5

2) Wegen der astigmatischen Verzerrung des durch die Planplatte beobachteten Bildes. Es genüge hier die Bemerkung, dass bei der Kleinheit des Gesichtswinkels der betreffende Fehler über  $\frac{1}{1000}$  des Werthes nicht hinausgeht, ausser wenn, was nie geschehen ist, an der äussersten Peripherie des Gesichtsfeldes beobachtet wird.

3) Wegen des Umstandes, dass der Fleck nicht die gekrümmte Druckfläche selbst, sondern ihre ebene Projection wiedergibt; auch dieser Fehler ist verschwindend klein, da selbst bei den kleinsten zur Anwendung gelangten Linsen und den stärksten Drucken der Grössenunterschied beider Flächen unter  $\frac{2}{1000}$  bleibt.

4) Wegen der etwaigen Wirkung der durch den Druck deformirten Platte als Planconcavlinse. Eine solche Wirkung würde stattfinden, wenn das beobachtete Object um eine in Betracht kommende Strecke hinter der Concavfläche läge, was denkbar wäre, da dieses Object, d. h. die Peripherie des Flecks, nach dem Obigen an einer Stelle liegt, wo Platte und Linse sich nicht mehr berühren, und da keine Angaben darüber vorliegen, wo eigentlich in einem Falle wie der hier behandelte, die Interferenzerscheinung ihren Sitz hat. Durch verschiedene Beobachtungen, sowie durch eine Grenzrechnung, stellte sich aber heraus, dass diese Fehlerquelle die vorerwähnten an Einfluss nicht oder doch nicht wesentlich übertrifft.



## § 7. Prüfung der Theorie.

Als Material für die Versuche dienten drei von der hiesigen Glasschmelze Schott und Gen. herrührende Glassorten, von denen Sorte I als ziemlich weich, II als von mittlerer Härte, III als ziemlich hart bezeichnet wurde; gerade in Anbetracht des Umstandes, dass es sich hierbei um drei Sorten eines und desselben Materials handelte, also nur verhältnissmässig geringe Härteunterschiede zu erwarten waren, mussten diese Versuche zugleich auch über die Empfindlichkeit der Methode entscheiden. Als viertes Material diente senkrecht zur Axe geschnittener Bergkrystall (Quarz), und zwar ebenso, wie bei den Glassorten in der Weise, dass Linse und Platte von einem einzigen Stück des Materials herrühren. Auf optischem Wege überzeugte man sich davon, dass die Abweichung der schliesslich benutzten Gläser von der Isotropie, sowie die Abweichung der Quarzplatten von der gewünschten Richtung nur eine sehr geringfügige war; wäre es nicht der Fall gewesen, so hätte sich das übrigens auch in der Lage und Gestalt der Sprünge offenbaren müssen, wie dies bei einigen, eigens zu diesem Zwecke angestellten, hier aber nicht näher zu besprechenden Versuchen in der That der Fall war. Noch muss eine Frage beantwortet werden, die dem Leser sich unwillkürlich aufgedrängt haben wird, die Frage, ob und in wie weit es denn erlaubt sei, ein krystallisches Material zu wählen, während doch die Theorie nur für isotrope Körper gilt. Letzteres ist richtig; jedoch ist zu beachten, dass z. B. in der ersten der Formeln (4) lediglich der Zahlenfactor unrichtig sein könnte; erweisen sich die Beziehungen (1) und (2) empirisch als für die betreffenden Krystallkörper erfüllt, so wird auch in der letzten Formel (4) nur der Zahlenfactor zweifelhaft sein können, und auch diese Ungewissheit wird man durch Prüfung der Beziehungen (3) und der zweiten Formel (4), sowie unter Zuhilfenahme bekannter Werthe von  $E'$  auf ein sehr geringes Maass zurückführen können, zumal schon aus der Bedeutung des Zahlenfactors sich ergibt, dass er in enge Grenzen eingeschlossen ist. Dazu kommt folgende Erwägung. Hertz hat seine Theorie nicht blos für den Fall kreisförmiger Druckflächen, sondern auch für denjenigen elliptischer Druck-



flächen entworfen, und auch in diesem allgemeinen Falle wird der in Rede stehende Zahlenfactor  $\frac{3}{2}$ . Hat also die geometrische Verschiedenheit der Richtungen auf ihn keinen Einfluss, so wird man annehmen dürfen, dass auch die elastische Asymmetrie ihn nicht haben wird — eine Betrachtung, die sich freilich nur auf die beiden in die Plattenebene fallenden Richtungen, nicht aber auch auf die Tiefendimension erstreckt. Immerhin muss zugegeben werden, dass die Genauigkeit der Resultate für Krystalle vielleicht nicht ganz so gross sein wird, wie für isotrope Stoffe. In qualitativer Hinsicht zeigt sich der Gegensatz zwischen isotropen Stoffen und Krystallen in sehr auffälliger Weise; während nämlich bei ersteren Druckfläche wie Sprung kreisförmig sind, ist beim Bergkrystall zwar die Druckfläche ebenfalls ein Kreis, der Sprung aber hat eine Form, welche zwischen derjenigen eines Kreises und der eines regulären Sechsecks liegt — eine Erscheinung, deren Verfolgung einer späteren Mittheilung vorbehalten bleiben muss. Als Krümmungsradien wurden in den verschiedenen Fällen solche von 1, 3, 4, 5, 10, 12, 15, 30 mm benutzt, der erst- und der letztgenannte Werth jedoch nur zu gewissen Versuchen (s. w. u.), da zu kleine Linsen wegen der Kleinheit der zu messenden Erscheinung zu grosse deshalb sich als ungünstig erweisen, weil alsdann die exact punktförmige Berührung zwischen Platte und Linse nicht stets mit Sicherheit hergestellt werden kann, die Belastung über die dem Apparat zuträgliche Grenze hinaus gesteigert werden muss und bei der Grösse der Sprünge eine Platte nur für wenige Versuche Raum bietet.

Die ersten Messungen mussten den Zweck haben, die Theorie zu prüfen, also im wesentlichen zu untersuchen, ob und in wie weit die obigen Formeln (1), (2) und (3) Bestätigung finden. Erst dann konnte dazu übergegangen werden, mittelst der Formeln (4) und (5) die Grössen  $P_1$  und  $E'$  zu messen.<sup>1)</sup>

1) In Bezug auf sämtliche folgenden Zahlenangaben ist zu bemerken, dass dieselben zum Theil von den in den Göttinger Nachrichten mitgetheilten um kleine Beträge abweichen; es rührt das theils von experimentellen Ergänzungen, theils von rechnerischen Correctionen her, die inzwischen eintreten zu lassen sich Gelegenheit fand.

1) Zur Prüfung der Formel (1)  $q = \text{const}$ , also  $p/d^3 = \text{const}$ , wurden mit jedem Material zahlreiche Versuchsreihen unter wachsender Belastung ausgeführt. Hier genüge die Angabe einiger, weder besonders günstig, noch besonders ungünstig ausgewählter Beispiele.

Glas II. $\rho = 10$			Quarz. $\rho = 12$ .		
[p]	[d]	1000 [q]	[p]	[d]	1000 [q]
227	8,9	321	754	12,4	396
354	10,5	306	1254	15,0	371
554	12,1	313	1677	17,0	342
754	13,5	307	2677	19,6	356
954	14,6	306	3177	20,5	369
1354	16,4	307	3677	21,6	368
1554	17,1	311	4390	23,0	359
1677	18,0	288	4800	23,7	361
1925	18,7	294	4887	23,9	357
3177	22,1	294	Glas III. $\rho = 4$ .		
3225	22,2	295	854	10,0	854
3725	23,4	291	1154	11,0	866
4547	24,6	306	1754	12,6	877
			2454	14,3	876
			2479	14,4	866

Wie man sieht, ist  $q$  in der dritten Reihe durchaus, in den beiden ersten Reihen in erster Annäherung constant; bei genauerem Zusehen zeigt sich, von den unregelmässigen Schwankungen abgesehen, bei den beiden ersten Reihen eine geringfügige Abnahme, welche sich z. B. darin ausspricht, dass in der einen Tabelle das Mittel der sieben ersten Zahlen 310, das der sechs letzten 295, in der anderen Tabelle das Mittel der fünf ersten Zahlen 367, das der vier letzten 361 ist — eine Abnahme, welche, nach Formel (5) auf eine schwache Abnahme von  $E'$ , also auf eine Abnahme entweder des Elasticitätsmoduls  $E$  oder der Elasticitätszahl  $\mu$  mit wachsendem Drucke hinweist, also durchaus plausibel ist. Da sie meist sehr unbedeutend ist, in vielen Reihen aber sogar überhaupt nicht auftritt, soll sie hier nicht weiter verfolgt, sondern, der Theorie entsprechend,  $q$  als constant betrachtet werden. Fasst man demgemäss sämtliche Schwankungen von  $q$  in einer Reihe als unregelmässige auf und berechnet hiernach Mittelwerth und wahrscheinlichen Fehler, so findet man in den drei obigen Beispielen:

$$[q] = 0,3028 \pm 0,0016, \quad [q] = 0,3643 \pm 0,0031;$$

$$[q] = 0,868 \pm 0,003,$$

der wahrscheinliche Fehler beträgt also in den auf Glas bezüglichen Reihen nur etwa  $\frac{1}{2}$  Proc., in der auf Quarz bezüglichen immer noch weniger als 1 Proc.

Um diesen Fehler noch weiter zu verringern, wurde jede Versuchsreihe unter Veränderung der Druckstelle mehrmals wiederholt. Die hierbei für verschiedene Plattenstellen oder für verschiedene Linsen von gleichem Material und Krümmungsradius sich ergebenden Werthe von  $q$  weichen nun zwar zum Theil stärker von einander ab, als nach obigem zu erwarten wäre, und es ist daher zu schliessen, dass diese Stellen wirklich etwas verschiedene Elasticität besitzen; die Differenzen und die wahrscheinlichen Fehler der Hauptmittel sind jedoch, wie man sieht, überraschend klein.

## a) Glas I.

$q = 1$	$\pm$	$q = 4$	$\pm$	$q = 12$	$\pm$
468	—	122,1	2,7	39,4	0,2
429	—	110,6	1,1	38,3	0,3
502	—	115,7	1,3	38,7	0,3
454	—	117,7	2,6	40,0	0,1
429	—	—	—	—	—
442	—	—	—	—	—
505	—	—	—	—	—
448	—	—	—	—	—
455	—	—	—	—	—
455	—	—	—	—	—
476	—	—	—	—	—
456	—	—	—	—	—
482	—	—	—	—	—
449	—	—	—	—	—
476	—	—	—	—	—
463	4	116,5	1,6	39,1	0,25

## b) Glas II.

$q = 3$	$\pm$	$q = 5$	$\pm$	$q = 10$	$\pm$	$q = 15$	$\pm$
202,6	1,9	118,9	1,0	58,5	1,5	36,7	0,9
196,3	3,4	111,6	3,0	57,2	1,3	37,3	0,4
190,6	2,8	112,2	3,1	58,5	—	39,0	1,6
195,7	4,7	115,0	2,6	59,7	1,5	39,2	0,7
196,3	1,9	111,3	1,5	59,3	0,9	—	—
—	—	116,0	2,4	59,7	—	—	—
—	—	112,7	3,8	56,6	2,2	—	—
—	—	117,1	0,7	55,3	1,1	—	—
—	—	120,0	0,9	56,0	1,3	—	—
195,4	1,2	114,9	0,7	58,3	0,4	38,3	0,4

c) Glas III.

$q = 4$	$\pm$	$q = 12$	$\pm$	$q = 30$	$\pm$
160	—	52,2	—	22,0	0,1
167	—	53,1	—	21,7	0,0
151	—	52,8	—	21,7	0,1
168	—	53,1	—	21,6	0,1
167	—	53,6	—	21,9	0,1
162	—	—	—	22,2	0,1
162,5	1,7	53,0	0,2	21,85	0,05

d) Quarz.

$q = 1$	$\pm$	$q = 4$	$\pm$	$q = 12$	$\pm$
823	—	218	—	70,5	—
848	—	208	—	69,2	—
853	—	215	—	71,9	—
854	—	210	—	67,3	—
854	—	210	—	70,7	—
—	—	—	—	71,5	—
—	—	—	—	70,9	—
—	—	—	—	69,8	—
—	—	—	—	70,5	—
—	—	—	—	72,0	—
846	4	212,2	1,2	70,4	0,9

3) Dass auch die Gl. (2) der Theorie erfüllt ist, also  $qg = \text{const.}$ , zeigen folgende Angaben:

a) Glas I.

$q$	1	4	12
$q$	463	116,5	39,1
$qg$	463	466	469

$$qg = 466 \pm 1$$

b) Glas II.

$q$	3	5	10	15
$q$	195,4	114,9	58,3	38,3
$qg$	586	575	583	575

$$qg = 580 \pm 2$$

c) Glas III.

$q$	4	12	30
$q$	162,5	53,0	21,8
$qg$	650	636	654

$$qg = 647 \pm 4$$

d) Quarz.

$q$	1	4	12
$q$	846	212,2	70,4
$qg$	846	849	845

$$qg = 847 \pm 1$$

3) Es bleibt nun noch übrig, die Gleichungen (3) zu prüfen. Was zunächst die für den Grenzdruck  $P$  selbst erhaltenen Zahlen betrifft, so schwankten diese in den verschiedenen Fällen zwischen 4 und 140 kg. gingen also, zumal in Anbetracht der sehr kleinen Druckflächen, auf die sie sich vertheilten, bis zu unerwarteter Höhe hinauf. Bei den verschiedenen, unter gleichen Umständen, d. h. bei gleichem Material und gleicher Linsenkrümmung ausgeführten Reihen variiert  $P$  recht beträchtlich, wie folgendes, freilich zu den ungünstigeren gehörende Beispiel zeigt, wo der wahrscheinliche Fehler des Mittels  $3\frac{1}{2}$  Proc. beträgt.

Glas III,  $\varrho = 4$ .

$P$	17,2	24,3	18,1	24,1	21,2	19,2	18,2
$D$	0,47	0,53	0,50	0,50	0,49	0,48	0,48
Mittelwerth von $P$ : $20,3 \pm 0,7$ .							

Allein es ist zu beachten, 1) dass dem grösseren  $P$  im allgemeinen auch das grössere  $D$ , also auch das kleinere  $q$  entspricht, wodurch der grössere Theil der Schwankungen ausgeglichen wird, 2) dass in der Endformel  $P$  nur unter der Cubikwurzel vorkommt, alle Fehler sich also auf den dritten Theil reduciren.

Dagegen zeigt sich bei Anwendung verschiedener Linsenkrümmungen ein völlig unerwartetes Resultat. Die Gleichungen (3) sind nicht erfüllt, und zwar auch nicht näherungsweise; wohl aber lassen sich andere Beziehungen aufstellen, die sich mit grosser Genauigkeit als erfüllt erweisen. So ergab beispielsweise die Glassorte II:

$q$	3	5	10	15
$P : D^3$	81,7	67,0	56,6	49,8
$P : q^3$	1,64	0,96	0,50	0,32
$D : q$	0,142	0,119	0,094	0,080

Alle drei Verhältnisse nehmen also, statt constant zu sein, mit wachsendem  $q$  ganz beträchtlich ab.

Das will sagen: *Der Druck auf die Flächeneinheit, bei welchem ein Sprung in der Platte eintritt, ist bei gleichem Material nicht unter allen Umständen derselbe, sondern er ist desto grösser, je gekrümmter die drückende Linse oder je kleiner die Druckfläche ist.* Eine andere Formulirung ist die, dass der Gesamtdruck, bei welchem der Sprung eintritt, nicht dem Quadrat des Krümmungsradius proportional ist, eine dritte die, dass der Durchmesser der Druckfläche beim Eintritt des Sprunges nicht dem Krümmungsradius selbst proportional ist, sondern dass beide Grössen langsamer wachsen. Ein Blick auf die obige Tabelle zeigt nun sofort, dass die Zahlen der zweiten Horizontalreihe fallen, wie die  $q$  wachsen, und ähnlich einfache Wahrnehmungen lassen die anderen Reihen zu. Hiernach ergibt sich, dass die von der Theorie geforderten drei Be-

ziehungen durch die folgenden der Beobachtung entsprechenden zu ersetzen sind:

- 1)  $P$  proportional nicht mit  $D^2$ , sondern mit  $D^{1/2}$ ,
- 2)  $P$  " " "  $\varrho^2$ , " "  $\varrho$ ,
- 3) Nicht  $D$ , sondern  $D^{1/2}$  proportional mit  $\varrho$ .

In wie weit dies der Fall ist, zeigt die folgende Zusammenstellung.

$\varrho$	3	5	10	15	Mittel
$P : D^{1/2}$	53,4	52,0	54,8	54,5	53,7 $\pm 0,4$
$P : \varrho$	4,93	4,78	5,04	4,80	4,89 $\pm 0,04$
$D^{1/2} : \varrho$	0,092	0,092	0,092	0,088	0,091 $\pm 0,001$

Die wahrscheinlichen Fehler betragen also sämmtlich nur 1 Proc.

Für die drei anderen Stoffe fanden sich die Beziehungen zwar ebenfalls erfüllt, jedoch, da hier zunächst nur je zwei Werthe von  $\varrho$  (4 und 12 mm) vorlagen, mit geringerer beweisender Kraft. Es wurde daher aus zweien dieser Stoffe, dem weichsten Glase (I) und dem Bergkrystall, noch je eine Linse mit einem dritten Radius hergestellt, für dessen Wahl einmal der Wunsch maassgebend war, dem Begriff der Spitze näher zu kommen, also einen recht kleinen Radius zu nehmen, andererseits die Erwägung, dass, wenn der Grenzwert des Einheitsdruckes vom Linsenradius abhängt, derjenige Werth eine besondere absolute Bedeutung haben wird, welcher dem Werth  $\varrho = 1$  entspricht. Bei den Versuchen mit diesen stark gekrümmten Linsen traten nun zwar, wie zu erwarten war (s. oben), etwas grössere Unregelmässigkeiten als bei den anderen auf, das Gesamtergebniss aber ist und bleibt die volle Bestätigung der obigen Beziehung:

#### Glas I.

Theoretisch constante Verhältnisse.

$\varrho$	1	4	12
$P : D^2$	111,1	71,0	48,1
$P : \varrho^2$	8,37	1,65	0,53
$D : \varrho$	0,240	0,153	0,103

In Wahrheit constante Verhältnisse.

$\varrho$	1	4	12	Mittel
$P : D^{3/2}$	54,4	55,4	53,5	54,4 $\pm$ 0,3
$P : \varrho$	6,37	6,59	6,35	6,44 $\pm$ 0,5
$D^{3/2} : \varrho$	0,117	0,119	0,119	0,118 $\pm$ 0,001

## Bergkrystall.

Theoretisch constante Verhältnisse.

$\varrho$	1	4	12
$P : D^2$	149,8	95,2	66,9
$P : \varrho^2$	5,05	1,31	0,42
$D : \varrho$	0,183	0,118	0,079

In Wahrheit constante Verhältnisse.

$\varrho$	1	4	12	Mittel
$P : D^{3/2}$	64,3	65,8	65,2	65,1 $\pm$ 0,3
$P : \varrho$	5,05	5,22	5,05	5,11 $\pm$ 0,04
$D^{3/2} : \varrho$	0,0786	0,0793	0,0775	0,0785 $\pm$ 0,0004

Auch hier betragen die wahrscheinlichen Fehler nur  $\frac{1}{2}$  bis 1 Proc.

Hiernach ergibt sich, dass auch die nach der letzten der Formeln (4) berechnete Hertz'sche Härte  $P_1$  für verschiedene  $\varrho$  verschieden ausfällt, dass man dagegen gleiche Zahlen erhält, wenn man jedes so gefundene  $P_1$  entweder mit  $\sqrt{D}$ , oder, was einfacher ist, mit  $\sqrt[3]{\varrho}$  multiplicirt.

Somit ist die Thatsache constatirt, dass die Erfahrung zwar in allen übrigen Punkten die Theorie mit überraschender Genauigkeit bestätigt, in dem letzten und wichtigsten Punkte aber von ihr ganz erheblich, und zwar nach bestimmtem Gesetze abweicht. Diese Thatsache fordert zu erneuter Betrachtung der Voraussetzungen jener Theorie auf.

1) Diese Theorie macht u. A. die Voraussetzung, dass die Druckfläche klein sei im Vergleich zur Kugelfläche, und es kann zweifelhaft erscheinen, ob diese Forderung der Theorie bei obigen Versuchen erfüllt ist. Nun steigt allerdings das Verhältniss  $R$  (Grenzradius der Druckfläche) :  $\varrho$  (Linsenradius) bis zum Werthe 1:11, also zu einem Verhält-

nisse, welches an sich gewiss nicht mehr als sehr klein zu betrachten ist; aber schliesslich kommt es lediglich darauf an, ob dieses Verhältniss so gross ist, dass die in der Theorie darauf basirten Annahmen, betreffend Druckrichtung, Druckcomponenten, Krümmung und Grösse der Druckfläche, nicht mehr erfüllt sind. Das ist aber, wie zum Theil schon aus den obigen Andeutungen hervorgeht, und sich noch eingehender zeigen liesse, nicht der Fall; die Abweichungen liegen vielmehr innerhalb der Fehlergrenzen der Versuche oder fallen höchstens ein klein wenig aus ihnen heraus. Es zeigt sich dies auch in der Constanz von  $q$  bei steigendem Druck, die gerade bei demjenigen der drei oben gegebenen Beispiele am schärfsten hervortritt, in welchem  $q$  am kleinsten ist.

2) Nach der Theorie kann es ferner — obwohl eine nähere Betrachtung hierfür Anhaltspunkte gibt (s. unten) — befremden, dass der Sprung die Druckfläche in einem gewissen Abstände umgibt, und man könnte den Vorschlag machen, bei der Berechnung der obigen Verhältnisse statt der  $D$  einmal die Sprungdurchmesser zu benutzen; das gefundene empirische Gesetz bleibt dann aber unverändert bestehen.

3) Dass es nicht die relativ zu beträchtliche Grösse der Druckfläche ist, welche die Abweichungen hervorbringt, ergibt sich am besten daraus, dass alsdann die Abweichungen desto kleiner werden müssten, je günstiger, d. h. je kleiner das Verhältniss  $R:q$  wird; das ist aber nicht der Fall, sie sind vielmehr einheitlich durch die obigen Beziehungen bestimmt; und z. B. für Glas III werden die Verhältnisse  $P:D^2$  noch für  $q = 4$  und  $q = 12$  kolossal verschieden, nämlich 83,9 und 56,4, obgleich hier das Verhältniss  $R:q$  nur noch 1:16, resp. 1:23 ist. Um es aber noch weiter zu verkleinern, wurde von diesem Glase eine sehr flache Linse von  $q = 30$  mm hergestellt; für sie fand sich  $R:q$  wie 1:38, und es müsste sich daher für  $P:D^2$  ein mit dem für  $q = 12$  gefundenen übereinstimmender oder höchstens wenig von ihm abweichender Werth ergeben, wenn jener Standpunkt richtig wäre; es findet sich aber 39,6 gegen 56,4, also ein wiederum



ganz wesentlich kleinerer Werth, während das Verhältniss  $P:D^{1/2}$  wieder denselben Werth annimmt.

4) Uebrigens ist zu beachten, dass die Werthe von  $P:D^2$  für verschiedene Stoffe in einem von  $\rho$  ganz unabhängigen Verhältnisse zu einander stehen, nämlich für die untersuchten Stoffe in dem Verhältniss:

Glas I	Glas II	Glas III	Bergkrystall
100	: 105	: 113	: 135.

Die Gewinnung von relativen Härtezahlen ist also von den berührten Verhältnissen gänzlich unabhängig, und für die praktische Anwendung ist hiermit schon ein wesentlicher Fortschritt erzielt.

5) Wie es kommt, dass die absoluten Werthe der Härte eine so starke Abhängigkeit vom Krümmungsradius zeigen, dafür kann ich Beweisendes vorläufig nicht anführen, und ich gebe zu, dass dies eine principielle Lücke in der Lösung des Problemes lässt. Ich möchte aber zwei auf die Ausfüllung derselben bezügliche Vermuthungen nicht unerwähnt lassen. Die eine derselben ist folgende. Infolge der experimentell gefundenen Beziehungen liefert die letzte der Formeln (4) bei Benutzung verschiedener Linsen sehr verschiedene Werthe für  $P_1$ , also, wenn  $P_1$  die Härte ist, für die Härte der betreffenden Platte. Da dies keinen Sinn hat, ist entweder die Definition der Härte zu verwerfen, oder es muss eine der Voraussetzungen, unter denen die Formel (4) anwendbar ist, nicht erfüllt sein. Dazu gehört namentlich die, dass Platte und Linse aus gleichem Stoff bestehen, also insbesondere auch gleich hart sind; ist dies nicht der Fall, so muss man entweder nach einer complicirteren Formel aus der bekannten Härte des einen Körpers die des anderen auf Grund der Beobachtungen berechnen, oder man erhält, wenn man sich mit der Formel (4) begnügt, nur eine gewisse mittlere Härte von Platte und Linse. Nun bestanden zwar bei den hier behandelten Messungen Platte und Linse stets aus demselben Stoff, aber es ist sehr wohl denkbar, dass die Härte eines Körpers ausser von seinem Material auch von seiner Oberflächenkrümmung abhängt, und zwar offenbar in dem Sinne, dass die Härte desto grösser ist, je stärker die Krümmung ist. Eine experimentelle Bestätigung dieser Auf-

fassung gibt der Umstand, dass bei richtiger und exacter Versuchsanordnung es immer die Platte ist, welche springt, und nicht die Linse. Je gekrümmter also die benutzte Linse ist, desto härter würde sie hiernach sein, und desto grösser würde auch die nach (4) gefundene mittlere Härte von Platte und Linse sich ergeben, wie es thatsächlich der Fall ist. Die Härte einer Linse würde sich hiernach durch eine Formel von der Gestalt:

$$H = a + \frac{b}{e}$$

darstellen,  $a$  würde hierin die Härte einer ebenen Fläche desselben Materials, also gewissermaassen die „Eigenhärte“ des Materials,  $b$  dagegen die von der Krümmung abhängige „Oberflächenhärte“ sein, also genau dem entsprechen, was man bei Flüssigkeiten „Oberflächenspannung“ nennt.<sup>1)</sup>

Die zweite der erwähnten Vermuthungen läuft auf eine Modification der Hertz'schen Definition der Härte hinaus. Die nach ihr die Härte charakterisirende Grösse hat drei Kennzeichen, sie ist nämlich 1) ein Druck, sie hat 2) normale Richtung ( $Z_z$ ), und sie bezieht sich 3) auf den Mittelpunkt der Druckfläche. Gegen alle drei Punkte lassen sich Einwände erheben. Da nämlich bei spröden Körpern die charakteristische Erscheinung ein Sprung, also eine Trennung der Theile ist, so wird die unmittelbare Ursache nicht ein Druck, sondern ein Zug sein; da der Sprung von der Oberfläche ( $z = 0$ ), wenn auch nicht senkrecht, so doch unter steilem Winkel ins Innere geht, so wird nicht  $Z_z$ , sondern ein schiefer Druck, annähernd sogar ein lateraler Druck ( $X_x$ ) in Betracht kommen; da endlich der Sprung den Rand der Druckfläche umgibt, so ist der Werth von  $X_x$  an dieser Stelle einzuführen. Leider scheint dies bei der Complication der Formeln kaum durchführbar zu sein; aber so viel lässt sich erkennen, dass  $X_x$  seinen grössten negativen Werth in der That etwas ausserhalb der Druckfläche erreicht, und

1) Eine andere Analogie ist die mit der Zugfestigkeit von Eisendraht, welche nach Baumeister (Wied. Ann. 18. p. 578. 1883) desto grösser ist, je kleiner die Dicke des Drahtes ist, und zwar, wie ich finde, nach dem dem hier gefundenen gleichen Gesetze  $F = \text{const.} \sqrt[3]{d}$ .

ferner, dass dieser Maximalzug in anderer Weise von der Linsenkrümmung abhängen wird wie der Normaldruck, da letzterer offenbar von der Krümmung in beiden Dimensionen, jener aber nur von der Krümmung in einer Dimension beeinflusst wird; wenn also auch das Experiment für dasselbe Material je nach der Linsenkrümmung verschiedene Werthe von  $(Z_e)_{\max.}$  liefert, so ist doch damit sehr wohl vereinbar, dass diesen verschiedenen Werthen ein und derselbe Werth von  $(X_e)_{\max.}$  entspricht. Vielleicht noch anschaulicher wird man sich das Gesagte vorstellen, wenn man bedenkt, dass der Maximaldruck auf die Druckfläche in dieser Fläche selbst ohne sichtbare Wirkung bleibt, diese Wirkung dagegen sich radial ausbreitet und in der Sprunglinie zum sichtbaren Ausdruck gelangt; man wird es dann verständlich finden, dass man, um gleiche Zahlen zu erhalten,  $P$  nicht mit  $D^2$  (Fläche), sondern mit einer geringeren Potenz von  $D$  dividiren muss.

#### § 8. Zahlenwerthe für Härte und Elasticität.

Die zuletzt angestellten Betrachtungen lehren zwar, dass die theoretische Seite der Frage noch weiterer Ausführung bedarf, die Lösung des Härteproblems selbst wird jedoch hierdurch kaum beeinträchtigt. Denn einmal war, wie bereits bemerkt, die Erlangung relativer Härtezahlen schon vor jenen Betrachtungen gesichert, sodann erhalten die Zahlen für einen bestimmten Fall ohne weiteres absolute Bedeutung, nämlich für den Fall, dass die drückende Linse den Krümmungsradius Eins hat, drittens und letztens aber wird die absolute Bedeutung der Zahlen sogar eine ganz allgemeine durch die Erwägung, dass, wenn die Multiplication der Hertz'schen Härte mit  $\sqrt[3]{\rho}$  für ein bestimmtes Material eine unter allen Umständen gleiche Zahl liefert, diese Zahl selbst dann als die absolute Härte des Materials bezeichnet werden darf, wenn ihre mechanische Bedeutung nicht vollständig oder mit Sicherheit bekannt ist — eine Einschränkung, welche auch noch fortfällt, sobald es gelingt, für die Existenz einer besonderen Oberflächenhärte auf anderem Wege den Beweis zu erbringen, den Maximalzug als Function der Linsenkrümmung zu berechnen und das combinirte Ergebniss beider

Punkte exact darzustellen. In diesem Sinne darf die Grösse  $P_1 \sqrt[3]{\rho}$  als absolute Härte bezeichnet, also:

$$H = \frac{6}{\pi} \sqrt[3]{P \rho q^2}$$

gesetzt werden.

Um ein Bild von den Schwankungen der gefundenen Härtezahlen zu geben, seien hier beispielsweise für zwei Versuchsreihen die — übrigens durchweg berechneten — Einzelwerthe angeführt.

Glas II.  $\rho = 10$ .

$$H = \begin{array}{cccc} 220 & 230 & 222 & 218 \\ 234 & 236 & 222 & 232 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{cccc} 220 & 230 & 222 & 218 \\ 234 & 236 & 222 & 232 \end{array}} \right\} 227 \pm 2$$

Bergkrystall.  $\rho = 1$ .

$$H = \begin{array}{ccc} 298 & 281 & 299 \\ 298 & 285 & 290 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{ccc} 298 & 281 & 299 \\ 298 & 285 & 290 \end{array}} \right\} 292 \pm 2$$

Schliesslich erhält man die in folgender Tabelle zusammengestellten

Mittelwerthe der absoluten Härte.

Stoff	$\rho =$								Haupt- mittel
	1	3	4	5	10	12	15	30	
Glas I	212	—	215	—	—	214	—	—	214 $\pm$ 1
" II	—	228	—	222	227	—	223	—	226 $\pm$ 2
" III	—	—	244	—	—	237	—	236	239 $\pm$ 2
Bergkrystall senkr. z. Axe	292	—	298	—	—	293	—	—	295 $\pm$ 2

Diese Zahlen weisen zunächst die Reihenfolge auf, welche nach den erwähnten Angaben über die Glassorten, sowie nach der Stellung von Glas und Quarz in der Härtescala (Glas 4 bis 6, Quarz 7) zu erwarten war. Sie zeigen ferner eine für ein bisher noch nicht bearbeitetes Gebiet sehr befriedigende Genauigkeit von etwa 1 Proc., und es liegen z. B. selbst die extremsten, für benachbarte Glassorten gefundenen Werthe noch weit genug auseinander. Dass die Zahl für Quarz nicht noch erheblicher, als sie es thut, die Zahlen für Glas übertrifft, darf bei der nahen Verwandtschaft dieser Stoffe nicht noch Wunder nehmen, und es sei hier die vorläufige Notiz hinzugefügt, dass, wie einige Vorversuche er-

kennen lassen, parallel zur Axe liegende Quarzflächen sogar überhaupt nicht härter sind, als mittelhartes Glas.

Da die Härte nach unserer Definition nichts anderes ist, als eine bestimmte Art von Festigkeit, so liegt es nahe, die gefundenen Werthe mit anderen Arten von Festigkeit zu vergleichen. Für Glas ist dies, dank den Versuchen von v. Kowalski<sup>1)</sup>, möglich; ich stelle daher die von ihm für thüringisches Glas gefundenen Werthe mit dem Mittelwerthe meiner Härtezahlen zusammen:

Festigkeit des Glases in kg/qmm.

Einseitiger Zug . . . . .	8,8
Biegung . . . . .	8,8
Torsion . . . . .	10,1
Compression . . . . .	37,7
Härte . . . . .	226

Wie man sieht, ist die Festigkeit gegen Biegung ebenso gross wie diejenige gegen Zug, dagegen ist die Festigkeit gegen Torsion etwas grösser, die gegen Compression viermal und endlich die Härte 26 mal so gross.

Es bleibt noch übrig, nach Formel (5) die Elasticitätsconstante  $E'$  und daraus, wenn möglich, den Modul  $E$  zu bestimmen. Für  $E'$  erhält man ohne weiteres folgende Werthe:

Stoff	Glas I	Glas II	Glas III	Bergkrystall
$E'$	5592	6960	7764	10164
W. Fehler	$\pm 15$	$\pm 24$	$\pm 45$	$\pm 18$

Die Constante  $E'$  setzt sich nun freilich aus den beiden Constanten  $E$  und  $\mu$  zusammen, und diese kann man einzeln bekanntlich erst durch Combination zweier Messungen, z. B. Längsdehnung und Quercontraction oder Biegung und Torsion, ermitteln; infolge der eigenthümlichen Bedeutung von  $E'$  kann man jedoch auch ohne eine weitere Messung wenigstens ungefähre Werthe von  $E$  selbst angeben. Es ist dies dem Umstande zu verdanken, dass  $\mu$  in der Form  $(1 - \mu^2)$  in  $E'$  enthalten ist, diese Function von  $\mu$  aber nur sehr wenig sich

1) v. Kowalski, Unt. üb. d. Festigkeit d. Glases. Leipzig (Göttingen) 1889. Wied. Ann. 36. p. 307. 1889. — Aeltere, die Zugfestigkeit betreffende Zahlen von Wertheim sind beträchtlich kleiner.

ändert, wenn für  $\mu$  selbst die äussersten experimentell gefundenen Werthe eingesetzt werden.

Nach den Versuchen von Cornu<sup>1)</sup>, Everett<sup>2)</sup>, Voigt<sup>3)</sup>, Cantone<sup>4)</sup> und v. Kowalski<sup>5)</sup> liegt nämlich für Glas  $\mu$  zwischen den Werthen 0,208 und 0,264, und diesen Extremen entsprechen für  $(1 - \mu^2)$  die Werthe 0,957 und 0,930; ferner wird der Mittelwerth und der wahrscheinliche Fehler von  $\mu$  bei Berücksichtigung des Gewichtes der einzelnen Messungen:

$$\mu = 0,225 \pm 0,008$$

und entsprechend:

$$1 - \mu^2 = 0,949 \pm 0,003.$$

Man würde also einen Fehler von nur  $\frac{1}{3}$  Proc. zu erwarten haben, wenn nicht zu bedenken wäre, dass dieser Werth von  $\mu$  nur für kleine Deformationen gilt, während er nach den Betrachtungen von Röntgen<sup>6)</sup> u. A. für grössere Deformationen kleiner ist; bei incompressibeln Körpern, bei denen für kleine Deformationen  $\mu = 0,5$  ist, ist diese Abnahme sogar sehr beträchtlich; in unserem Falle wird sie viel unbedeutender sein; nach der Analogie kann man annehmen, dass man zu setzen hat:

$$1 - \mu^2 = 0,97 \pm 0,01,$$

wodurch der wahrscheinliche Fehler allerdings auf rund 1 Proc. gestiegen ist. Hiernach erhält man die Moduln der Glassorten, indem man die  $E'$  um 3 Proc. verkleinert; es wird also:

Stoff	Glas I	Glas II	Glas III
$E$	5424	6751	7531

Die Elasticität verschiedener Glassorten ist hiernach eine recht erheblich verschiedene, und es ist daher bei der bisherigen Unbestimmtheit der Charakteristik der Glassorten eine eingehende Vergleichung mit den von anderen Beobachtern gefundenen Werthen nicht möglich. Dass sich je-

1) Cornu, Compt. rend. 69. p. 333. 1869.

2) Everett, Phil. Trans. 1867. p. 139.

3) Voigt, Wied. Ann. 15. p. 497. 1882.

4) Cantone, Rend. Acc. Linc. 4. p. 220 u. 292. 1888.

5) v. Kowalski, l. c. p. 15.

6) Röntgen, Pogg. Ann. 159. p. 601. 1876.

doch obige Zahlen mit den übrigen zwischen denselben Grenzen halten, zeigt folgende, auch an sich interessante Zusammenstellung:

Glassorte	Beobachter	E
Weiches Glas . . . . .	Auerbach	5424
Krystallglas, bleihaltig . . . .	Wertheim <sup>1)</sup>	5477
Grünliches Glas . . . . .	Voigt <sup>2)</sup>	6480
Thüringer Glas . . . . .	v. Kowalski <sup>3)</sup>	6702
Mittelhartes Glas . . . . .	Auerbach	6751
Krystallglas . . . . .	Wertheim	6890
Spiegelglas . . . . .	Pscheidl <sup>4)</sup>	6920
" " " " " " " "	Wertheim	7015
" " weiss, rheinisch . . . . .	Voigt	7358
Fürther Glas . . . . .	Pscheidl	7427
Belgisches Glas . . . . .	"	7493
Hartes Glas . . . . .	Auerbach	7531
Böhmisches Glas . . . . .	Pscheidl	7550
Fensterglas . . . . .	Wertheim	7917

Es wird beabsichtigt, demnächst für eine grössere Anzahl genau charakterisirter Glassorten die Bestimmung von Elasticität und Härte systematisch durchzuführen.

Für Bergkrystall hat die Grösse  $\mu$  selbst keine Bedeutung; der Factor aber, mit welchem man  $E'$  multipliciren muss, um den Werth des Moduls in der Axenrichtung  $E_0$  zu erhalten, ist hier mit Rücksicht auf das elastische Verhalten und die Härte dieses Materials jedenfalls noch näher an Eins gelegen, sodass der Fehler, den man begeht, wenn man geradezu  $E_0 = E'$ , also:

$$E_0 = 10164$$

setzt, jedenfalls innerhalb 2 Proc. bleiben wird. In der That ist dieser Werth gegenüber dem Voigt'schen (10304) nur um reichlich 1 Proc. kleiner — eine Differenz, welche in Anbetracht der so verschiedenen Ableitung schon an sich nicht sonderlich gross erscheinen wird, zum Theil aber vermuthlich sich dadurch erklärt, dass die Beanspruchung hier eine viel grössere ist als bei Voigt.

1) Wertheim u. Chevandier, Compt. rend. 20. p. 1637. 1845.

2) Voigt, Wied. Ann. 15. p. 497. 1882.

3) v. Kowalski, l. c. p. 10.

4) Pscheidl, Wien. Ber. 79. p. 114. 1877; 86. p. 115. 1882.

Von Interesse ist schliesslich noch eine *Vergleichung der Härten mit den Elasticitätsmoduln*. Wie man erkennt, ist von den untersuchten Stoffen der elastischere zwar auch der härtere, aber die Härte nimmt weniger stark zu als die Elasticität; drückt man  $H$  in Procenten von  $E$  aus, so erhält man daher die abnehmenden Zahlen:

Glas I	Glas II	Glas III	Bergkrystall
3,9	3,3	3,2	2,9

Es macht sich das bei den Beobachtungen in charakteristischer und überraschender Weise geltend; während man nämlich hätte erwarten sollen, dass man bei dem härteren Stoffe einen stärkeren Gesamtdruck würde ausüben müssen, muss man dies im allgemeinen gerade bei dem weicheren thun, weil hier die Druckfläche sehr gross wird, also ein hoher Gesamtdruck erforderlich ist, um selbst nur einen mässigen Einheitsdruck zu erzielen.

Jena, Februar 1891.



V. *Untersuchungen von Amalgamen;*  
*von J. Schumann.*

(Inaugural-Dissertation mit Kürzungen.)

In der Absicht, die bei der Bildung von Amalgamen auftretenden Wärmetönungen zu bestimmen, und so in das Wesen dieser Körper eine nähere Einsicht zu gewinnen, habe ich eine Reihe fester Amalgame verschiedener Metalle zumeist nach den in Gmelin-Kraut's und Graham-Otto-Michaelis' Handbüchern der Chemie angegebenen Methoden hergestellt und dieselben in Säuren zu lösen versucht. Dieser Process nahm jedoch gewöhnlich so lange Zeit in Anspruch, dass die hierbei stattfindenden Wärmeabgaben an die Umgebung nicht mehr in Rechnung gezogen werden konnten; daher gelang es mir nicht, irgendwie genaue Resultate zu erhalten. Hingegen bemerkte ich, dass die zur Untersuchung bestimmten Amalgame im Laufe der Zeit Veränderungen erfuhren, welche bei den meisten zu einer Krystallbildung führten, während einzelne Amalgame auch von sonst schwer oxydirbaren Metallen an der Luft in Metalloxyde und Quecksilber zerfielen. Um festzustellen, ob diese Erscheinung eine zufällige oder für alle Amalgame gemeinschaftliche sei, wurden von den meisten Metallen Amalgame hergestellt und deren Verhalten unter verschiedenen Umständen beobachtet. Mit einzelnen Amalgamen wurden noch genaue dilatometrische Messungen vorgenommen, welche die Volumenänderungen derselben bei verschiedenen Temperaturen erkennen lassen, sowie eine genauere Einsicht in deren Schmelzungs- und Erstarrungsverhältnisse gewähren. Das Resultat dieser nach-

stehend aufgeführten Versuche gibt einerseits eine Erklärung der complicirten Erscheinungen, welche bei der Untersuchung der Amalgame stets beobachtet wurden, andererseits lässt es einen enantiotropen<sup>1)</sup> Charakter dieser Körper vermuthen und dürfte deshalb einen Beitrag zur Erkenntniss der molecularen Structur der Amalgame liefern.

### I. Bildung und Eigenschaften der festen Amalgame.

#### Aluminium.

Zur Herstellung von Aluminiumamalgam verrieb ich nach Böttger 1 Theil Blattaluminium mit 3 Theilen Quecksilberoxyd unter Zusatz von einigen Tropfen Wasser. Es bildet sich hierbei unter heftiger Wärme- und Gasentwicklung Amalgam; dasselbe überzieht sich jedoch sofort an der Luft mit Wäzchen weisser Thonerde.

Aluminiumamalgam erhielt ich auch, indem ich nach Angabe Tissier's Aluminiumblech, welches in Kalilauge getaucht war, mit Quecksilber verrieb.

Baille und Féry<sup>2)</sup> beschreiben ein Aluminiumamalgam, welches krystallisirt und auch bei höherer Temperatur noch das Quecksilber festhält.

Aluminiumamalgam zersetzt Wasser mit Heftigkeit.

#### Antimon.

Nach Rudolphi erhält man Antimonamalgam, wenn man 2 Theile Antimon mit wenig Salzsäure und 1 Theil Quecksilber verreibt. Ich erhielt bei Zusatz von Salzsäure Antimonamalgam auf diese Weise in jedem Verhältnisse, wenn ich die Reibschale in siedendes Wasser stellte. Sehr leicht gewann ich ein dickflüssiges, bleiähnliches Antimonamalgam in jedem gewünschten Verhältnisse durch Zusammenreiben von angefeuchtetem Antimonpulver mit weichem Natriumamalgam. Dasselbe gab ausgepresst eine graue, weiche, wenig cohärente

1) Enantiotrop nennt Lehmann die Modificationen eines Körpers, welche durch umkehrbare Umwandlungen infolge Aenderungen der Temperatur charakterisirt sind.

2) Baille und Féry, *Ann. de chim. et de phys.* (6) 17. p. 246. 1889.

Masse mit metallischem Glanze und hielt sich ruhig an der Luft aufbewahrt unverändert, zerfiel jedoch in ein feines Pulver und Quecksilber, wenn es lange in Luft oder Wasser gerieben wurde.

Ein auf diese Weise hergestelltes 56,6 proc. Amalgam hatte das specifische Gewicht  $s = 7,17$ , während sich das aus den Componenten berechnete zu  $s = 8,9$  ergibt.

Auch durch Electrolyse stellte ich Antimonamalgam dar. Es wurde zu diesem Zwecke ein grosses Becherglas mit einer wässerigen Lösung von Antimonchlorid gefüllt und in dasselbe ein Schälchen mit Quecksilber gestellt. Dieses wurde als Kathode einer Batterie von vier Daniellelementen benützt, indem eine mit Quecksilber gefüllte Glasröhre, in welche unten ein Platindraht eingeschmolzen war, die Verbindung desselben mit dem negativen Pole der Batterie bildete. Als Anode wurde hierbei Platin benützt. Nach zwei Tagen war die Lösung in Antimonoxychlorür umgewandelt und zu einer butterartigen Masse erstarrt. Das Quecksilber an der Kathode war mit einer mehr als 1 mm dicken Schicht eines spröden krystallinischen Metalles überzogen, welche auf der dem Quecksilber abgewandten Seite genau die Farbe des Antimons zeigte, während die untere Seite das hellglänzende Aussehen des Quecksilbers hatte. Eine chemische Analyse ergab, dass auch die oberen Theile ziemlich bedeutende Mengen Quecksilber enthielten.

Durch Einbringen von 6 proc. Zinkamalgam in eine concentrirte Lösung von Antimonchlorid erhielt ich gleichfalls Antimonamalgam, aber nur in äusserst geringer Menge. Zudem war dieses noch mit vielen anderen Körpern vermischt, indem sich auch Antimonpulver, Antimonoxychlorür und Quecksilber niederschlug und dabei Zinksalz in Lösung ging.

### Baryum.

Um Baryumamalgam zu erhalten, habe ich 1 proc. Natriumamalgam in eine erhitzte Chlorbaryumlösung gebracht. Das so gewonnene Amalgam bildete in sämlichem Leder ausgepresst eine plastische silberhelle glänzende Masse, welche im Laufe der Zeit mit den Fingern gedrückt sich mehr und

mehr körnig anföhlte und sich nach geraumer Zeit in eine sehr harte krystallinische Masse und in ein flüssiges Amalgam umwandelte.

Der Versuch, Baryumamalgam durch Einbringen von 6 proc. Zinkamalgam in eine wässerige Lösung von Chlorbaryum zu gewinnen, gelang nicht. Jedoch erhielt ich nach Bunsen's<sup>1)</sup> Methode Baryumamalgam. Nach dieser wurde Chlorbaryum mit etwas salzsäurehaltigem Wasser zu einem Brei angeröhrt und in einen Kohlentiegel, der als Anode benutzt wurde, gebracht. Dieser wurde während der Electrolyse, bei welcher ein Platindraht die Kathode bildete, in ein Bad siedenden Wassers gestellt, und hierbei schied sich Baryumamalgam in festen, krystallinischen, silberweissen Krusten ab. Letzteres zersetzte sich jedoch an feuchter Luft bald unter bedeutender Erhitzung und Bildung von Barythydrat bez. Baryumcarbonat.

#### Blei.

Bleiamalgam gewann ich durch Electrolyse von Bleinitratlösung. Das so gebildete Amalgam zeigte krystallinisches Gefüge und erstreckte sich von der Kathode bis zur Anode, welche letztere von einer dicken Schicht von Bleisuperoxyd überzogen wurde.

Am bequemsten stellte ich Bleiamalgam dadurch her, dass ich geschmolzenes Blei in erhitztes Quecksilber goss und die Mischung tüchtig umrührte.

Hg<sub>2</sub>Pb, welches auf diese Weise hergestellt wurde, fing bei 125° C. an zu erstarren, mit abnehmender Temperatur wurde eine immer grössere Menge fest, eine kleine Quantität flüssigen Amalgams konnte jedoch noch nach Abkühlung auf 30° C. durch Klopfen abgeschieden werden. Das nun vollständig erstarrte Amalgam war 14 Tage später in ein flüssiges und ein krystallisiertes Amalgam umgewandelt, welches letztere nach starker Pressung nahezu die Zusammensetzung HgPb zeigte. Dieses Amalgam enthielt auch nach langedauernder starker Erhitzung noch Spuren von Quecksilber, was auf eine besonders feste Verbindung schliessen lässt.

1) Bunsen, Pogg. Ann. 91. p. 619. 1854.

Direct gebildetes Amalgam von der Zusammensetzung  $\text{HgPb}$  zerfiel nicht.

Mazotto<sup>1)</sup> hat Bleiamalgam dadurch gebildet, dass er die beiden Componenten auf gleiche Temperatur erhitzte, bei welcher auch das Blei geschmolzen war und dieselben in einander fließen liess. Er beobachtete bei der Bildung Wärmeabsorption.

#### Cadmium.

Cadmium verbindet sich schon in der Kälte mit Quecksilber.

Ich stellte Cadmiumamalgam durch Lösen von Cadmium in erwärmtem Quecksilber oder durch Zusammenschmelzen der beiden Componenten dar. Die so erhaltenen Amalgame zeigten nach ihrer Erstarrung ausnahmslos krystallinische Structur und enthielten viel Luft absorbirt. Nach Strome<sup>2)</sup> erhält man, wenn Quecksilber vollständig mit Cadmium gesättigt wird, ein hartes brüchiges, silberweisses, in Octaëdern anschliessendes Amalgam, das nach der Formel  $\text{CdHg}_2$  zusammengesetzt ist, bei  $75^\circ \text{C}$ . schmilzt und schwerer ist als Quecksilber.

Mir ist es nicht gelungen, dieses Amalgam herzustellen. Ich habe in einer Schale, welche in ein siedendes Wasserbad gestellt war, Cadmium bis zur Sättigung gelöst und erhielt so ein in feinen Nadeln krystallisirtes Amalgam. Das specifische Gewicht desselben wurde nach sorgfältiger Entfernung aller Luftblasen aus dem Innern  $s = 12,55$ , wenn die Luftblasen dagegen nur von der Oberfläche durch Abbürsten entfernt waren,  $s = 12,05$  gefunden. Wurde dasselbe langsam erwärmt, so fing es zwischen  $70^\circ$  und  $80^\circ$  an, weich zu werden, bei  $90^\circ$  war es breiig, bei  $95^\circ$  geschmolzen und dünnflüssig. Abgekühlt war das Amalgam noch bei  $70^\circ$  eine weiche, feinkörnige Masse.

Ein Cadmiumamalgam, welches in einer verticalen Röhre geschmolzen und hierauf vollkommen ruhig zur Abkühlung gebracht war, zeigte gleich nach seiner Erstarrung mehrere

1) Mazotto, Rend. R. Ist. Lomb. 18. p. 19. 1884.

2) Michaelis, Anorg. Chemie 3. p. 1157.

verschieden krystallisirte Schichten. Im Verlaufe der Zeit verschoben sich die Grenzflächen derselben; einzelne Schichten nahmen an Ausdehnung zu, während andere verschwanden und in die Form der benachbarten Schicht übergingen. Nach mehreren Wochen war diese Verschiedenheit verschwunden und in der Röhre befand sich nur noch festes Amalgam von ein und derselben Structur sowie eine geringe Menge flüssigen Amalgams.

### Eisen.

Eisenamalgam gewann ich dadurch, dass ich angefeuchtetes Eisenpulver mit weichem Natriumamalgam verrührte und die erhaltene Masse sorgfältig mit Wasser auswusch. Auch durch Electrolyse einer Lösung von Eisenvitriol erhielt ich Eisenamalgam und zwar je nach der Dauer des Stromes flüssig oder fest. In gleicher Weise gelang es mir auch, solches nach Böttger's<sup>1)</sup> Methode herzustellen, indem ich 2 Theile krystallisirtes Quecksilberchlorid mit 1 Theil Limatura martis innig zusammenrieb und unter stetem Umrühren 2 Theile kalten Wassers hinzufügte, wobei das Ganze in heftiges Sieden gerieth. Hierbei bildet sich Eisenchlorür, Calomel und etwas Eisenamalgam. Fügt man nun in dem Augenblicke, wo die heftige Erhitzung beginnt, noch einige Tropfen Quecksilber hinzu, so entsteht noch mehr Eisenamalgam, das vollkommen rein ist.

Eisenamalgam ist stark magnetisch und krystallinisch. Wird dasselbe gerieben oder erhitzt, so zerfällt es schnell in ein schwarzes Pulver und in Quecksilber; wird es ruhig in atmosphärischer Luft aufbewahrt, so vollzieht sich dieser Zerfall gleichfalls, aber erst in ca. 24 Stunden. Sobald dagegen das Amalgam mit Oel benetzt wird, hält es sich an der Luft ohne Veränderung. Amalgam, welches in eine mit atmosphärischer Luft gefüllte Glasröhre eingeschmolzen war, bedeckte sich nur an der Oberfläche mit schwarzem Pulver; Eisenamalgam in eine mit Wasserstoff gefüllte Röhre eingeschmolzen behielt unverändert seine silberglänzende Oberfläche.

Der Zerfall ist also eine Folge der Einwirkung des Sauerstoffs.

1) Böttger, Pogg. Ann. 101. p. 10. 1857.

## Kalium.

Kaliumamalgam erhielt ich durch Eindrücken von Kaliumstückchen in Quecksilber. Die Amalgambildung vollzieht sich unter einer intensiven Feuererscheinung, wobei man sich gegen das Spritzen von Theilchen und die Quecksilberdämpfe dadurch schützen muss, dass man den Tiegel mit einem Schirm zudeckt und durch diesen das Pistill steckt. Ausserdem erhielt ich Kaliumamalgam, indem ich Quecksilber in geschmolzenes Kalium eingoss, ferner auch durch Electrolyse von Kalilauge, sowie noch durch Einbringen von Natriumamalgam in Kalilauge, wobei die Alkalimetalle nach längerer Zeit ihre Stellen auswechseln.

Kaliumamalgam wird schon bei sehr geringem Gehalte an Kalium fest und zeigt je nach seiner Zusammensetzung verschiedene Krystallformen und verschiedene Härtegrade.<sup>1)</sup>

## Kobalt.

Um Kobaltamalgam herzustellen, brachte ich 1 Proc. Natriumamalgam in eine concentrirte Lösung von Kobaltchlorür, hierbei schied sich Kobaltoxydulhydrat aus, wobei die Flüssigkeit zu einem violetten Brei wurde. Nach 4 Wochen fand sich neben silberglänzendem, dickflüssigen Amalgame auch sehr hartes, krystallisirtes von dunkler Farbe. Letzteres wurde vom Magneten stark angezogen, hielt sich, auch wenn es gerieben wurde, unverändert an der Luft, zersetzte, wenn auch langsam Wasser und war im Quecksilber unlöslich. Das flüssige Amalgam, welches sich in seiner Begleitung fand, zersetzte gleichfalls Wasser, zerfiel aber an der Luft aufbewahrt um so schneller in schwarzes Pulver und Quecksilber, je stärker es ausgepresst wurde und zeigte sich, wie zu erwarten um so weniger magnetisch, je mehr es Quecksilber enthielt. Ein unter Luftabschluss aufbewahrtes Kobaltamalgam war Wochen lang eine breiige Masse, welche sich beim Zerdrücken mit dem Finger vollkommen weich anfühlte. Nach längerer Zeit fühlte sich

1) Weitere Untersuchungen von Merz und Weith, Berichte der chemischen Gesellsch. in Berlin. 14. p. 1498. 1881 und Berthelot, Beibl. 3. p. 590. 1879.



die Masse körnig an und nach monatelangem ruhigen Stehenlassen bildeten sich unter Ausscheidung von Quecksilber deutlich sichtbare Krystalle. Kobaltamalgam gewann ich ferner noch dadurch, dass ich eine wässrige Kobaltchloridlösung über Zinkamalgam von der Zusammensetzung 1 Theil Zn auf 6 Theile Hg goss und die Flüssigkeit jedes Mal wieder erneuerte, so oft sie entfärbt war. Nach einigen Wochen hatte sich das Zinkamalgam in zinkhaltiges Kobaltamalgam verwandelt, aus welchem das Zink schliesslich durch gelindes Erwärmen in verdünnter Schwefelsäure ausgezogen wurde.

Schliesslich erhielt ich noch Kobaltamalgam durch Electrolyse einer Kobaltchloridlösung mit einem von 4 Daniell-elementen gelieferten Strom, wobei Quecksilber als Kathode und Platin als Anode benutzt wurde. Das auf diese Weise in 48 Stunden gewonnene Amalgam war silberweiss, fest und brüchig; 295 mg hiervon im Wasserstoffstrome erhitzt hinterliessen 24 mg Kobalt, woraus sich eine Zusammensetzung  $\text{Co}_3\text{Hg}_{10}$  ergibt. Nach 24 Stunden war dasselbe in ein schwarzes Pulver von Kobaltoxyd und in Quecksilber zerfallen, während es bei Luftabschluss beständig war.

### Kupfer.

Kupferamalgam erhielt ich dadurch, dass ich 1 Proc. Natriumamalgam in Kupfervitriollösung brachte und die gewonnene Masse sorgfältig auswusch.

Ferner gelang es mir durch Electrolyse von Kupfervitriollösung Kupferamalgam und zwar in weissen verästelten Krystallen herzustellen.

Dagegen konnte ich weder nach der Methode von Lewis durch Zusammenreiben von Grünspan und Quecksilber, noch nach der von Boyle durch Zusammenreiben von 2 Theilen Quecksilber, 2,5 Theilen Grünspan und 1 Theil Kochsalz mit etwas erwärmtem Essig Kupferamalgam erhalten.

Am bequemsten erhielt ich solches dadurch, dass ich in ein grosses Becherglas Kupfervitriollösung und reines Quecksilber goss und in letzteres ein Stück Eisenblech stellte. Das hierbei gefällte Kupfer verbindet sich mit dem Quecksilber zu Kupferamalgam. Wird die Kupferlösung jedes Mal erneuert, so oft das Kupfer ausgeschieden ist, so erhält man ein sehr



kupferreiches Amalgam. Dasselbe muss dann noch tüchtig ausgewaschen und von Eisenvitriol und Oxyden des Eisens sorgfältig gereinigt werden. Letzteres geschah durch Verdünnen mit Quecksilber, Schütteln mit gestossenem Zucker und darauffolgendes Abfiltriren. Das so erhaltene Amalgam ist eine silberweiche Masse von butterweicher Consistenz, die durch starkes Reiben, wodurch die Krystallkeime zerstört werden, beliebig lange plastisch erhalten werden kann. Wird sie sich ruhig überlassen, so erhärtet die Masse in kürzerer oder längerer Zeit, je nachdem sie mehr oder weniger von Quecksilber durch Pressen in sämlichem Leder befreit wurde. Das stark ausgepresste Amalgam wird hierbei härter als Bein und überzieht sich mit der Zeit an der Oberfläche mit einer grünlichgrauen Schicht ohne Metallglanz. Beim Erwärmen treten, bevor das Amalgam schmilzt, Quecksilbertropfen an die Oberfläche; wird es sehr rasch erhitzt, so ist letztere Erscheinung öfters von heftigem Knalle begleitet. Schon ehe das Amalgam freiwillig zum Schmelzen gelangt, kann es durch Reiben wieder weich gemacht werden. Diese Thatfachen lassen erkennen, dass bei der Erhärtung Kupferamalgam aus der plastischen Masse herauskrystallisirt und die Krystalle flüssiges Amalgam (Mutterlange) umschliessen. Bei raschem Erhitzen dehnt sich letzteres stärker als die Krystalle aus und sprengt die umschliessenden Krystallhüllen unter heftigem Knalle. Die im Schmelzen begriffenen Krystalle werden durch Reiben schneller in den flüssigen Zustand übergeführt.

#### Magnesium.

Magnesiumamalgam erhielt ich dadurch, dass ich Magnesium und Quecksilber zusammen erhitzte; die Amalgambildung vollzieht sich hierbei unter heftigem Zischen und starker Entwicklung von Quecksilberdämpfen.

Ferner gewann ich Magnesiumamalgam auch dadurch, dass ich Natriumamalgam mit Magnesiumsulfatlösung übergoss. Dieses Amalgam ist fest, selbst wenn es grosse Mengen Quecksilber enthält. Es überzieht sich an der Luft sogleich mit Oxyden und theilt sich zugleich in eine dunkelfarbige erdige Masse und in ein flüssiges Amalgam. Alle diese Amalgamformen zersetzen stürmisch Wasser, indem Magnesiumoxyd

resp. Magnesiumhydrat und Quecksilber entsteht. Letztere Zersetzung vollzieht sich auch langsam bei Einwirkung feuchter Luft auf die Amalgame.

### Mangan.

Manganamalgam erhielt ich durch Uebergiessen von Natriumamalgam mit einer Lösung von Manganchlorür, sowie durch Electrolyse einer solchen Lösung durch einen Strom von 4 Daniellelementen. Das Amalgam wurde als dickflüssige Masse erhalten, welche von Quecksilber abgepresst silberweiss und noch weich war. An der Luft zersetzt es sich in pulverförmige Oxyde und Quecksilber. Durch Reiben wird dieser Zerfall beschleunigt.

### Natrium.

Natriumamalgam stellte ich her, indem ich Natriumstückchen in Quecksilber drückte. Die Amalgambildung erfolgt unter Zischen, starker Feuererscheinung und heftiger Quecksilberdampfentwicklung. Gegen die herumgespritzten Theilchen schützt man sich in gleicher Weise, wie dies bei der Bildung von Kaliumamalgam angegeben wurde. Ferner erhielt ich Natriumamalgam dadurch, dass ich Natrium unter Steinöl schmolz und Quecksilber hinzugoss. Hierbei entwickelt sich beim Vereinigen der ersten Aequivalente beider Metalle so viel Wärme, dass regelmässig das Oel zu brennen anfängt. Das später hinzugegossene Quecksilber verursacht geringere Wärmeentwicklung. Die Natriumamalgame sind je nach ihrer Zusammensetzung weich oder hart, manche in so hohem Grade, dass sie kaum mit der Feile in Pulver verwandelt werden können; die harten Amalgame sind sämmtlich krystallinisch. 1 Proc. Natriumamalgam zersetzt die Chloride der meisten Metalle und bildet mit den letzteren Amalgame. Auch verbindet es sich mit angefeuchteten Metallpulvern zusammengerieben zu Amalgamen.

Ein in einer verticalen Röhre geschmolzenes und dann langsam abgekühltes Natriumamalgam zeigte anfangs nach seiner Erstarrung vier verschiedene Schichten, von denen eine aus längeren dicken, prismatischen Nadeln gebildet war, während die übrigen feinere Nadeln oder körniges Gefüge zeigten.

Die erste krystallisirte Schicht, welche die Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{Hg}_{10}$  hatte, nahm im Verlaufe der Zeit an Ausdehnung stets zu und nach einem halben Jahre war die ganze Masse in der Röhre in grössere Prismen von durchaus gleicher Form umgewandelt, während zugleich eine kleinere Menge flüssiges Amalgam ausgeschieden war.

*Natriumamalgam tritt unmittelbar nach seiner Bildung in verschiedenen labilen Formen auf, welche erst nach langer Zeit sich in einen Körper von stabiler Form umwandeln.*

Dadurch erklärt sich ohne weiteres die von Grimaldi<sup>1)</sup> constatirte Thatsache, dass sich selbst überlassenes Natriumamalgam seinen electrischen Widerstand mit der Zeit ändert, sowie auch, dass Amalgame dieses Metalles von gleicher Zusammensetzung, aber auf verschiedene Arten gebildet, verschiedenen Widerstand zeigen. Was den Schmelzpunkt der Natriumamalgame betrifft, so sei vor allem auf die unter Kaliumamalgam angeführten Untersuchungen von Merz und Weith verwiesen. Die Angaben daselbst fand ich auch für Natriumamalgame vollkommen bestätigt. Während ein 1,8 Proc. Amalgam bei 50° und ein 3,4 Proc. bei 155° vollständig flüssig waren, war ein 4,8 Proc. bei 270° noch nicht geschmolzen, dagegen war ein 15 Proc. schon bei 130° flüssig.

#### Nickel.

Nickelamalgam erhielt ich durch Electrolyse einer wässrigen Lösung von Nickelchlorür, sowie durch Fällung von Nickel aus solcher Lösung durch Zinkamalgam von der Zusammensetzung 1 Theil Zn, 6 Theile Hg. Nachdem dasselbe ausgewaschen und in sämlichem Leder ausgepresst war, bildete es eine wenig cohärente, brüchige, glanzlose Masse von grauer Farbe, welche der Magnet nicht anzog. Nach 3 Tagen war das Amalgam an der Luft in Quecksilber, Nickel und in Oxyde des Nickels zerfallen.

#### Platin.

Platinamalgam erhielt ich sehr einfach, indem ich angefeuchteten Platinmohr mit weichem Natriumamalgam verrieb.

1) Grimaldi, Beibl. 12. p. 60. 1888.

Dadurch wurden die Platintheilchen mit Quecksilber angequickt. Nachdem hierzu reines Quecksilber gesetzt und die Substanz längere Zeit verrieben wurde, entstand eine butterweiche Masse von silberhellem Glanze, welche in Leder ausgepresst eine weisse plastische Masse hinterliess, die sich in Wasser und Luft als vollkommen beständig erwies. Dieses Platinamalgam enthielt sehr viel Gas absorbirt. Wurde es unter Wasser erhitzt, so schwoll es unter Abgabe von Gas auf und zeigte, nachdem es wieder abgekühlt war, das Aussehen von Bimsstein. 7,9 Proc. Platinamalgam, welches ohne Luftabschluss gebildet war, hatte das spec. Gew. 10,386; nachdem es unter Wasser ausgekocht, abgekühlt und geknetet war, hatte es das spec. Gew. 12,178 (berechnet 13,99).

### Silber.

Silberamalgam, welches sich auch in der Natur in verschiedenen Zusammensetzungen krystallisirt findet, erhielt ich dadurch, dass ich in eine nicht allzu concentrirte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd etwas Quecksilber goss. Ein Theil des letzteren verband sich mit reducirtem Silber zu krystallisirtem Amalgam und bildete den Silberbaum (*arbor Dianae*). Ebenso erhielt ich durch Electrolyse dieser Lösung krystallisiertes Amalgam. Je nach der Dauer ihrer Bildung hatten die Krystalle verschiedene Zusammensetzung.

### Wismuth.

Wismuthamalgam erhielt ich durch Lösen von Wismuthstückchen in erwärmtem Quecksilber. Ferner gewann ich Wismuthamalgam dadurch, dass ich Natriumamalgam mit Wismuthnitrat übergoss. Es bildete sich auf diese Weise dickflüssiges Amalgam unter Abscheidung von schwarzem, pulverförmigen Wismuth. An der Luft aufbewahrt wurde das anfangs durchaus weiche Amalgam allmählich körnig krystallinisch.

### Zink.

Zinkamalgam erhielt ich durch Auflösen von Zinkstückchen in erwärmtem Quecksilber, sowie durch Zusammenschmelzen beider Componenten.

Erstarrt zeigten die Zinkamalgame stets krystallinisches

Aussehen. Ein mit pulverisirtem Zink hergestelltes Amalgam hat in nicht unbedeutendem Grade Wasser zersetzt.

### Zinn.

Zinnamalgaln stellte ich dar durch Eindrücken von Stanniol oder durch Eingiessen von geschmolzenem Zinn in Quecksilber. Ferner erhielt ich dickflüssiges Zinnamalgaln auch, indem ich Natriumamalgaln mit einer wässrigen Lösung von Zinnchlorid übergoss. Weiches Zinnamalgaln verwandelte sich in kurzer Zeit in ein breiartiges, körniges Gemenge; festes Zinnamalgaln zeigte stets krystallinisches Aussehen.

### II. Volumenveränderungen verschiedener Amalgame bei ihrer Erwärmung und Abkühlung.

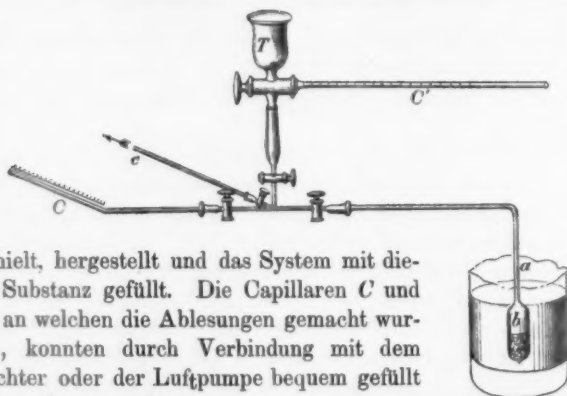
Zu diesen Untersuchungen wurde die dilatometrische Methode benützt, welche Hr. Professor E. Wiedemann<sup>1)</sup> zum Studium der Volumenänderungen einer Reihe fester Salze angewendet hat.

Das Dilatometer (hergestellt von Hrn. Götze in Leipzig) bestand aus drei rechtwinkelig verbundenen Capillarröhren, von denen zwei in eine Horizontalebene und die dritte in verticale Stellung gebracht waren (s. die Figur a. f. S.). Eine der ersteren trug an ihren beiden Enden Glasschliffe mit Capillaransetzen; an den einen Ansatz wurde eine  $1\frac{1}{2}$  m lange Capillare *C* geschmolzen und hinter diese ein in Millimeter getheilter Maassstab gehängt. An den anderen Ansatz wurde eine zweite rechtwinkelig gebogene Capillare *a* geschmolzen, welche in einer weiteren, das Amalgam enthaltenden Glasröhre *b* endigte. Letztere hing in einem eisernen, 3 l Bakuöl enthaltenden Topfe, welcher durch Gasflammen auf eine bestimmte Temperatur erwärmt wurde. Die zweite horizontale Capillare *c* wurde mit einer Quecksilberluftpumpe in Verbindung gebracht, während die verticale Capillare an ihrem oberen Ende einen Trichter *T* trug. Letztere war ausserdem noch mit einem horizontalen Schliff versehen, in welchen eine zweite längere Capillare *C'* gesteckt war, die durch Drehung des Hahnes mit dem Apparate in Verbindung gesetzt werden konnte. Sie war enger als *C* und

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. 17, p. 561. 1882.  
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XLIII.

diente zur Ablesung, wenn sehr kleine Volumenänderungen des Amalgams beobachtet werden sollten. Die sämtlichen Dilatometertheile konnten durch Hähne beliebig verbunden oder getrennt werden.

Zunächst wurde die Röhre *b*, welche das Untersuchungsobject enthielt, mit der Luftpumpe in Verbindung gesetzt und das System unter Erwärmung des Amalgams auf ca. 150° durch lange andauernde Verbindung mit dem Vacuum von Luft befreit. Die starke Erwärmung war unerlässlich, da die Amalgame sehr viel Luft absorbirt enthielten, welche beim Erwärmen entwich und, wenn sie nicht entfernt worden war, die Beobachtungsergebnisse unrichtig machte. Hierauf wurde die Verbindung mit dem Trichter, welcher flüssiges Paraffin



enthielt, hergestellt und das System mit dieser Substanz gefüllt. Die Capillaren *C* und *C'*, an welchen die Ablesungen gemacht wurden, konnten durch Verbindung mit dem Trichter oder der Luftpumpe bequem gefüllt oder entleert werden.

Durch Abwiegen eines Quecksilberfadens ergab sich das Volumen für 1 mm in der Capillaren *C* = 0,60 cmm, in der Capillaren *C'* = 0,29 cmm. Die Ablesungen wurden bei sämtlichen Temperaturen erst gemacht, nachdem der Stand des Paraffinfadens mehrere Minuten lang constant geblieben war. Der geringste Zeitraum zwischen zwei Ablesungen betrug zehn Minuten; manche Umlagerungen erforderten mehrere Stunden. Zur gleichmässigen Erwärmung des Bakuöls wurde es durch eine Rührvorrichtung in beständiger Bewegung gehalten.

Im Nachstehenden sollen die Beobachtungsreihen für die untersuchten Amalgame mitgetheilt werden. *m* bedeutet hier-

bei  
gams  
nente  
des A  
b bei  
  
an e  
wurd  
er a  
die I  
den 5  
Diffe  
und  
ausge  
wurd

a
23
31
40
50
60
71
80
90
100

3. E

a
80
82
84
87
90
93
95
105
112
120
130

bei das Gewicht des zur Untersuchung verwendeten Amalgams,  $s$  dessen thatsächliches und  $s'$  das aus seinen Componenten berechnete specifische Gewicht, während  $v$  das Volumen des Amalgams und  $v'$  das Volumen des über ihm in der Röhre befindlichen Paraffins bedeutet.

Die erste Columnne  $a$  enthält die Temperaturen, welche an einem in das Bakuöl tauchenden Thermometer beobachtet wurden, die zweite Columnne  $b$  den Stand des Dilatometers, wie er an den Capillaren  $C$  oder  $C'$  abgelesen wurde. Während die Reihe  $c$  die beobachtete Differenz zwischen dem betreffenden Temperaturintervall angibt, enthält  $d$  dieselbe für  $1^\circ$ ,  $e$  die Differenz, welche auf das verwendete Amalgam allein trifft, und  $f$  die Ausdehnung für 10 ccm des Amalgams und  $1^\circ$  C. ausgedrückt in cmm. Die Ausdehnung von 1 ccm Paraffin wurde = 6,61 mm der Capillare  $C$  für  $1^\circ$  C. gemessen.

I.  $\text{Cd}_2\text{Hg}_5$ .

$m = 55$  g,  $s = 12,44$ ,  $s' = 12,32$ ,  $v = 4,4$  ccm,  $v' = 7,0$  ccm.

## 1. Erwärmung.

$a$	$b$	$c$	$d$	$e$	$f$
23	333	Fünf Stunden vorher war das Amalgam geschmolzen.			
31	375	42	5,2	0,9	1,19
40	423	48	5,3	1,0	1,36
50	477	54	5,4	1,1	1,49
60	533	56	5,6	1,3	1,77
71	605	72	6,6	2,3	3,13
80	665	60	6,7	2,4	3,26
90	740	75	7,5	3,2	4,35
100	790	50	5,0	0,7	0,95

## 2. Erwärmung am nächsten Tage mit darauffolgender Abkühlung.

$a$	$b$	$c$	$d$	$e$	$f$
20	307				
86	709	402	6,1	1,8	2,45
90	738	29	7,1	2,8	3,81
95	763	25	5,0	0,7	0,95
100	788	25	5,0	0,7	0,95
110	838	50	5,0	0,7	0,95
120	885	47	4,7	0,4	0,54
130	935	50	5,0	0,7	0,95
145	1010	75	5,0	0,7	0,95
140	989				
130	942	47	4,7	0,4	0,54
120	894	48	4,8	0,5	0,68
110	845	49	4,9	0,6	0,82
100	794	51	5,1	0,8	1,09
95	772	22	4,4	0,1	0,14
90	750	22	4,4	0,1	0,14
85	715	35	7,0	2,7	3,67
80	680	35	7,0	2,7	3,67
75	645	35	7,0	2,7	3,67
70	614	31	6,2	1,9	2,58
65	582	32	6,4	2,1	2,86
60	548	34	6,8	2,5	3,40
18	310	238	5,6	1,3	1,77

3. Erwärmung mit Benutzung der Capillare  $C'$ .

$a$	$b$	$c$	$d$
80	117		
82	150	33	16,5
84	182	32	16,0
87	233	51	17,0
90	282	49	16,3
93	312	30	10,0
95	338	26	13,0
105	445	107	10,7
112	520	75	10,7
120	605	85	10,6
130	710	105	10,5



Dieses Amalgam zeigte vor der ersten Erwärmung mehrere Schichten von verschiedenem krystallinischem Aussehen; erwärmt war es bei  $76^{\circ}$  weich und bei  $90^{\circ}$  geschmolzen. Es dehnte sich hierbei anfangs wenig, bei steigender Temperatur immer stärker aus, bis das Thermometer  $90^{\circ}$  erreichte. Für jede Temperatur verging geraume Zeit, bis das Volumen constant wurde. Bei Temperaturen über  $90^{\circ}$  war dann die Ausdehnung abermals gering und nahezu constant, auch kam das Ende des Paraffinfadens bald zur Ruhe. Bei der Abkühlung war der Stand des Dilatometers durchwegs etwas höher als bei der Erwärmung. Der Unterschied war jedoch nicht bedeutend. Der anfängliche Stand des Dilatometers wurde aber nach der Abkühlung meistens erst nach sehr langer Zeit, öfters gar nicht mehr erreicht. Im letzteren Falle war dann das Volumen des Amalgams stets grösser als vor der Erwärmung. Die Volumenänderungen lassen weder bei der Erwärmung noch bei der Abkühlung auf einen Schmelzpunkt schliessen, deuten vielmehr ein langsames Lösen resp. allmähliches Auskrystallisiren fester Körper an. Die Schwankungen, welche die Volumenänderungen in einzelnen Temperaturintervallen erfahren, lassen auf verschiedene Modificationen von Krystallen schliessen.

Die Ausdehnung bei der Temperaturänderung von  $20^{\circ}$  bis  $145^{\circ}$  beträgt für 4,4 ccm  $\text{Cd}_2\text{Hg}_5$  101 cmm, d. h. 2,3 Proc. des Volumens.

## II. $\text{CdHg}_2$ .

$m = 86 \text{ g}$ ,  $s = 12,49$ ,  $s' = 12,2$ ,  $v = 7 \text{ ccm}$ ,  $v' = 9 \text{ ccm}$ .

### 1. Erwärmung.

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>
28	64				
47	237	173	7,2	1,7	1,46
67	392	155	7,6	2,1	1,80
80	500	108	8,5	3,0	2,57
97	683	183	10,8	5,3	4,54
101	735	52	13,0	7,5	6,43
18	28	707	8,5	3,0	2,57

### 2. Erwärmung; das Amalgam war lange vorher nicht geschmolzen.

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>
17	196				
31	288	92	6,4	0,9	0,77
42	367	79	7,4	1,9	1,63
55	460	93	7,1	1,6	1,37
67	566	106	8,5	3,0	2,57
89	703	137	8,8	3,3	2,83
92	793	90	10,0	4,5	3,86
57	500				
94	815				
86	752				
17	200	(drei Tage nachher)			



## 3. Erwärmung mit darauffolgender Abkühlung.

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>
17	202					160	1310	65	6,5	1,0	0,86
31	291	89	6,3	0,8	0,68	150	1245	65	6,5	1,0	0,86
39	348	57	7,1	1,6	1,37	140	1175	70	7,0	1,5	1,29
51	434	86	7,2	1,7	1,46	135	1145	30	6,0	0,5	0,43
60	505	71	7,9	2,4	2,06	131	1119	26	6,5	1,0	0,86
70	588	88	8,3	2,8	2,40	125	1080	39	6,5	1,0	0,96
80	678	90	9,0	3,5	3,00	120	1046	34	6,8	1,3	1,11
90	778	100	10,0	4,5	3,86	110	979	67	6,7	1,2	1,03
100	890	112	11,2	5,7	4,88	100	892	87	8,7	3,2	2,74
110	977	87	8,7	3,2	2,74	90	776	116	11,6	6,1	5,23
120	1041	64	6,4	0,9	0,77	80	692	84	8,4	2,9	2,49
131	1108	67	6,1	0,6	0,51	75	644	48	9,6	4,1	3,51
140	1175	67	7,4	1,9	1,63	65	562	82	8,2	2,7	2,31
150	1245	70	7,0	1,5	1,29	60	522	40	8,0	2,5	2,14
160	1310	65	6,5	1,0	0,86	55	482	40	8,0	2,5	2,14
						39	362	120	7,5	2,0	1,71
						18	196	166	7,9	2,4	2,06

4. Erwärmung an Capillare *C'* beobachtet.

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
19	593			90	1822	222	22,2
26	692	99	14,1	93	1892	70	23,3
30	750	58	14,5	97	1980	88	22,0
42	920	170	14,2	105	2172	192	24,0
50	1060	140	17,5	110	2262	90	18,0
60	1235	175	17,5	120	2402	140	14,0
70	1405	170	17,0	130	2542	140	14,0
80	1600	195	19,5				

Dieses Amalgam fängt bei 75° an weich zu werden, bei 86° ist es ein körniger Brei und bei 105° vollständig dünnflüssig. Auch hier nimmt die Ausdehnung mit wachsender Temperatur zu. Die stärkere Ausdehnung beginnt später als bei  $\text{Cd}_2\text{Hg}_5$ , ist aber zwischen den Temperaturen 75° bis 105° für 1° bedeutender als bei ersterem Amalgam; von da an bleibt sie ziemlich constant, zeigt aber noch einige Schwankungen. Bei der Abkühlung wird, solange das Amalgam geschmolzen ist, der gleiche Stand des Dilatometers erreicht wie beim Erwärmen; derselbe bleibt aber gleichfalls zurück und zwar bedeutender als bei  $\text{Cd}_2\text{Hg}_5$ , sobald die Erstarrung eintritt. Das Amalgam zieht sich am stärksten zwischen 100° und 90° und zwischen 80° und 75° zusammen, während für alle übrigen Temperaturen die Contraction nahezu constant ist. Auch hier erreicht das Amalgam nach der Abkühlung nicht mehr sein

ursprüngliches Volumen; nach der dritten Erwärmung war dasselbe bei 18° sogar kleiner als vorher bei 17°.

Die Ausdehnung bei der Temperatursteigerung von 20° bis 145° beträgt für 7 ccm CdHg<sub>2</sub> 182 cmm, d. i. 2,7 Proc. des Volumens.

### III. CdHg.

$m = 31$  g,  $s = 11,367$ ,  $s' = 11,345$ ,  $v = 2,73$  ccm,  $v' = 9,0$  ccm.

Dieses Amalgam war vor der ersten Erwärmung lange nicht geschmolzen.

#### 1. Erwärmung.

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>
19	308				
32	383	75	5,8	0,3	0,66
40	429	46	5,8	0,3	0,66
50	487	58	5,8	0,3	0,66
60	545	58	5,8	0,3	0,66
70	602	57	5,7	0,3	0,66
80	660	58	5,8	0,3	0,66
90	718	58	5,8	0,3	0,66
100	776	58	5,8	0,3	0,66
110	835	59	5,9	0,5	1,10
120	904	69	6,9	1,5	3,30
125	938	34	6,8	1,4	3,08
19	281	657	6,2	0,7	1,54

#### 2. Erwärmung tags darauf.

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>
19	308				
52	502	194	5,9	0,4	0,88
60	550	48	6,0	0,5	1,10
70	602	52	5,2	0,3	0,66
80	662	60	6,0	0,5	1,10
90	722	60	6,0	0,5	1,10
100	782	60	6,0	0,5	1,10
110	845	63	6,3	0,9	1,98
120	915	70	7,0	1,6	3,52
125	949	34	6,8	1,4	3,08
130	992	43	8,6	3,2	7,04
135	1035	43	8,6	3,2	7,04
140	1079	44	8,8	3,5	7,70
145	1113	34	6,8	1,3	3,90
155	1170	57	5,7	0,4	0,88
19	265				

#### 3. Abkühlung.

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>
155	1170					110	837	33	6,6	1,2	2,64
150	1150	20	4,0	1,2	2,64	105	803	34	6,8	1,4	3,08
145	1122	28	5,6	0,3	0,66	100	771	32	6,4	1,0	2,20
140	1083	61	12,2	6,9	15,18	90	709	62	6,2	0,7	1,54
135	1037	46	9,2	3,9	8,58	80	644	65	6,5	1,0	2,20
130	992	45	9,0	3,7	8,14	70	584	60	6,0	0,5	1,10
125	947	45	9,0	3,7	8,14	60	526	58	5,8	0,3	0,66
120	904	43	8,6	3,2	7,04	50	468	58	5,8	0,3	0,66
115	870	34	6,8	1,4	3,08	20	278	190	6,3	0,8	1,76

Dieses Amalgam, bei 120° noch hart, begann bei 130° zu erweichen und war bei 140° geschmolzen. Das Schmelzen begann also bei den drei Cd-Amalgamen um so später, je ärmer an Quecksilber sie waren.

Die Ausdehnung war hier bis zu 100° fast constant und geringer als bei den quecksilberreicheren Amalgamen, von da an wächst sie aber bis 140° viel stärker, als bei den vorhergehenden Amalgamen.

Bei der zweiten Erwärmung ist der Stand des Dilatometers stets ein wenig höher als bei der ersten. Bei der Abkühlung zeigt jedoch dieses Amalgam durchgehends wie das vorhergehende Amalgam nach der hochgradigen dritten Erwärmung bei 18°, schon von 130° an bei gleichen Temperaturen ein kleineres Volumen als bei der Erhitzung. Die Contraction ist sehr bedeutend gewesen zwischen 145° und 140° und bedingte für alle Temperaturen während der ganzen Abkühlung ein kleineres Volumen. Es kann dies nur durch die Annahme erklärt werden, dass sich bei der Abkühlung zuerst, also bei höherer Temperatur, eine labile Modification bildet, welche ein kleineres Volumen einnimmt als die bei gewöhnlicher Temperatur sich bildende stabile Modification. Die Ausdehnung bei der Erwärmung von 20° bis 145° beträgt für 2,73 ccm 68 cmm, d. i. 2,5 Proc. des Volumens.

IV. Ein quecksilberreicheres Kupferamalgam, 13,4 procentig, welches erstarrt eine bröckelige Masse war.

$m = 134$  g, anfangs  $s = 12,653$  ( $s' = 12,87$ ), erstarrt  $s = 12,90$ ,  $v = 10,4$  ccm,  $v' = 4,8$  ccm.

Dieses Amalgam wurde erst auf 158° erhitzt, wobei das Dilatometer 995 zeigte; nach seiner Abkühlung hatte es bei 19° erst den Stand 365, 24 Stunden später 68; auf diesem Volumen hielt sich das Amalgam auch nach 14 Tagen noch. Zwei Monate später stand der Oelfaden auf -6. Es hatte sich also das Amalgam in diesem letzten Zeitraume zusammengezogen um 74 mm = 44 cmm, d. i. 4 Prom. seines Volumens.

1. Beobachtung.

a	b	c	d	e	f
17	3				
25	35	32	4,0	1,0	0,58
35	90	55	5,5	2,5	1,45
50	162	72	4,8	1,8	1,04
60	210	48	4,8	1,8	1,04
70	258	48	4,8	1,8	1,04
80	306	48	4,8	1,8	1,04
90	358	52	5,2	2,2	1,28
100	410	52	5,2	2,3	1,33
110	495	85	8,5	5,6	3,25
120	665	170	17,0	14,1	8,18

2. Beobachtung.

a	b	c	d	e	f
154	965				
142	900	65	5,4	2,6	1,51
128	820	80	5,7	2,8	1,62
120	774	46	5,7	2,8	1,62
110	710	64	6,4	3,5	2,08
100	635	75	7,5	4,6	2,67
90	583	52	5,2	2,2	1,28
80	531	52	5,2	2,2	1,28
70	480	51	5,1	2,1	1,22
60	432	48	4,8	1,8	1,04
50	365	67	6,7	3,7	2,15

13 St. später:  
16 -20

## 3. Beobachtung.

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>
16	—	20				
90	300	320	4,3	1,3	0,75	
100	362	62	6,2	3,2	1,86	
105	454	92	18,4	15,5	8,99	
114	650	196	21,8	18,9	10,96	
120	752	102	17,0	14,1	8,18	
124	780	28	7,0	4,1	2,38	
131	820	40	5,7	2,8	1,62	
140	865	45	5,0	2,2	1,28	
145	895	30	6,0	3,2	1,85	
155	955	60	6,0	3,2	1,85	
12 St. später	15	210				
4 Tage später	15	—80; 8 Tage später desgleichen.				

Beim ersten Versuche dehnte sich das Amalgam anfangs gleichmässig aus, von 100° an etwas stärker; das eigentliche Schmelzen mit bedeutender Volumenausdehnung begann jedoch erst bei 110, bei wiederholter Erwärmung aber schon von 100° an und war bei 120° beendet.

Bei der Abkühlung ist keine Temperatur durch eine besonders starke Contraction ausgezeichnet. Letztere findet zwar zwischen 120° und 100° in etwas erhöhtem Grade statt, vertheilt sich aber im ganzen ziemlich gleichmässig auf alle Temperaturen.

Das Endvolumen war nach jeder späteren Abkühlung etwas kleiner als vorher. Die Ausdehnung zwischen 17° und 155° beträgt 544 Theilstriche, d. i. 0,326 ccm oder 3,1 Proc. des Volumens.

## V. CuHg.

Erhärtert sehr rasch und hatte erstarrt das spec. Gew. 12,655,  $s' = 12,0$ .

$m = 82$  g,  $v = 6,48$  ccm,  $v' = 4,55$  ccm.

## 1. Erwärmung.

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>
18	2				
27	38	36	4,0	1,2	1,08
40	100	62	4,8	2,0	1,80
50	150	50	5,0	2,2	1,98
60	200	50	5,0	2,2	1,98
70	248	48	4,8	2,0	1,80
80	294	46	4,6	1,9	1,71
90	346	52	5,2	2,5	2,25
100	405	59	5,9	3,2	2,88
110	500	95	9,5	6,8	6,12

## 2. Erwärmung.

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>
17	139				
30	203	64	4,9	2,1	1,89
50	305	102	5,0	2,2	1,98
70	407	102	5,1	2,3	2,07
80	460	53	5,3	2,5	2,25
90	516	56	5,6	2,9	2,61
100	578	62	6,2	3,5	3,15
110	651	73	7,3	4,6	4,14
nach $\frac{3}{4}$ Stunden:					
120	1028	377	37,7	35,0	31,50
130	1098	70	7,0	4,4	3,96
140	1164	66	6,6	4,0	3,60
150	1228	64	6,4	3,8	3,42
160	1294	66	6,6	4,1	3,69

## 3. Erwärmung und Abkühlung.

a	b	c	d	e	f	a	b	c	d	e	f
21	25					nach 1 1/2 Stunden:					
30,6	73	48	5,1	2,3	2,07	110	817	372	27,2	34,5	31,05
42	180	57	5,5	2,5	2,25	120	910	93	9,3	8,6	7,74
57	172	42	4,7	1,9	1,71	124	940	30	7,5	4,9	4,41
60	208	36	4,0	1,8	1,82	121	930	10	3,3	0,7	0,63
74	290	82	5,8	3,0	2,70	115	895	35	5,8	3,2	2,88
2 Tagen später nach rascher Erwärmung:						105	824	70	7,0	4,3	3,87
						100	785	39	7,8	5,1	4,59
19	-3					nach 2 Stunden:					
74	290					86	709	76	5,4	2,6	2,34
80	325	35	5,8	3,0	2,70	nach 12 Stunden:					
90	380	55	5,5	2,8	2,52	19	30				
100	445	65	6,5	3,8	3,42	und nach weiteren 12 Stunden:					
						19	13				

Das Amalgam dehnt sich schon bei niedrigeren Temperaturen stärker aus, als das vorige Amalgam und schmilzt bei der ersten Erwärmung zwischen 110° und 120° mit sehr starker Volumenvergrößerung. Bei späteren Erwärmungen ist die Volumenausdehnung bei niedrigen Temperaturen etwas grösser und die Aggregatsänderung tritt schon früher zwischen 105° und 115° mit ebenso grosser Ausdehnung ein. Bei der Abkühlung findet die Erstarrung sehr allmählich statt, anfangs mit geringer, später mit stärkerer Volumenänderung.

Die Ausdehnung zwischen 17° und 150° beträgt 720 Theilstriche = 0,432 ccm, d. i. 6,6 Proc. des Volumens.

## VI. Platinamalgame 7,9procentiges.

$m = 50$  g,  $s = 12,179$ ,  $s' = 13,99$ ,  $v = 4,1$  ccm,  $v' = 8,4$  ccm.

## 1. Erwärmung.

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
18	—8			120	540	60	6,0
33	67	75	5,0	130	607	67	6,7
40	102	35	5,0	140	688	81	8,1
50	152	50	5,0	150	766	78	7,8
61	205	53	4,8	160	860	94	9,4
70	255	50	5,6	170	975	115	11,5
80	310	55	5,5	Tags darauf:			
90	363	53	5,3				
100	420	57	5,7	18	19		
110	480	60	6,0				

## 2. Erwärmung und Abkühlung.

a	b	c	d	a	b	c	d
18	19			150	825	100	10,0
24	46	27	4,5	140	738	87	8,7
31	80	34	4,9	130	665	73	7,3
46	155	75	5,0	112	548	117	6,5
53,5	192	37	5,0	101	481	67	6,1
74	298	106	5,0	85	394	87	5,4
90	378	80	5,0	55	245	149	5,0
174	1047			38	155	90	5,3
170	1021	26	6,5	18	50	105	5,3
160	925	96	9,6				

Bei der späteren Erwärmung hatte das Amalgam grössere Volumina als bei der ersten; ein Zeichen, dass die bei der Erwärmung gelösten Krystalle sich nur sehr langsam wieder bilden. Auch während und nach der Abkühlung nimmt es für jede Temperatur ein grösseres Volumen ein, als es bei der Erwärmung hierfür hatte.

## VII. PbHg.

$m = 72 \text{ g}$ ,  $s = 12,5$ ,  $v = 5,7 \text{ ccm}$ ,  $v' = 8,5 \text{ ccm}$ .

## 1. Erwärmung

a	b	c	d
19	86		
26	122	36	5,1
35	172	59	5,5
45,5	230	58	5,5
53	272	42	5,6
65	337	65	5,4
78,5	411	74	5,5
92	485	74	5,5
104	552	67	5,6
115	617	65	5,9
120	649	32	6,4
130	715	66	6,6

2 Tage nachher:

13 | 48

## 2. Erwärmung und Abkühlung.

a	b	c	d
14	71		
19	99		
65	356		
79	432	76	5,4
90	492	60	5,5
104	569	77	5,5
115	635	66	6,0
120	666	31	6,2
130	728	62	6,2
142	805	77	6,4
153	875	70	6,4
142	820	55	5,0
125	718	102	6,0
120	685	33	6,6
115	654	31	6,2
109	610	44	7,3
104	580	30	6,0
100	560	20	5,0
90	507	53	5,3
14	94		

## 3. Erwärmung an Cap. C' beobachtet.

a	b	c	d
25	0		
40	136	136	9,0
47,5	216	80	10,7
55	300	84	11,2
61,5	370	70	10,7
69	456	86	11,4
77	552	96	12,0
85	640	88	11,0
92	718	78	11,1
101	818	100	11,1
109	903	85	10,6
118	1013	110	12,2
126	1158	145	18,1
134	1268	110	13,8
142	1378	110	13,8

nach 4 Tagen:

16 | 56

Dieses Amalgam zeigt keine bedeutenden Unterschiede der Ausdehnung in verschiedenen Temperaturintervallen. Bei der zweiten Erwärmung hat es durchwegs ein etwas grösseres Vo-

lumen als bei der ersten Erwärmung. Nach der Abkühlung nimmt das Amalgam nicht mehr das frühere, sondern ein grösseres Volumen ein. Während das Amalgam kurz nach seiner Bildung bei  $130^{\circ}$  geschmolzen war, zeigte es sich nach mehreren Wochen bei der ersten Erwärmung bei  $140^{\circ}$  noch vollständig fest. Erst bei  $145^{\circ}$  trieb es flüssiges Amalgam aus und bei  $150^{\circ}$  lösten sich die nadelförmigen Krystalle allmählich. Es hat sich also im Verlaufe der Zeit eine Modification mit höherem Schmelzpunkte gebildet.

Diese dilatometrischen Versuche lassen erkennen, dass die Amalgame bei ihrer Abkühlung, sowie bei ihrer bald darauffolgenden Wiedererwärmung in der Regel ein grösseres Volumen einnehmen, als bei ihrer ersten Erwärmung. Bei einer späteren Erwärmung tritt die mit grosser Volumenausdehnung erfolgende Schmelzung schon bei niedrigerer Temperatur ein, wenn dieselbe bald nach der vorausgegangenen Erwärmung erfolgt; bleibt aber vor der Erwärmung das Amalgam lange Zeit sich ruhig überlassen, so liegt der Haupterweichungspunkt im Gegentheil erst bei höheren Temperaturen. Ein eigentlicher Schmelzungs- oder Erstarrungspunkt existirt für die Amalgame nicht, vielmehr lassen die Beobachtungsergebnisse ein allmähliches Lösen und noch langsames Erstarren derselben erkennen.

Diese Thatfachen lassen sich aus dem im I. Abschnitte erörterten Verhalten der Amalgame vollkommen erklären. Bei einer Temperaturerhöhung gehen die Krystalle unter Volumenvergrösserung allmählich in Lösung über und bei der darauffolgenden Abkühlung und Wiedererwärmung ist die Rückbildung der Krystalle bei einer bestimmten Temperatur noch nicht so weit vorgeschritten, dass das Amalgam schon wieder das gleiche Volumen einnehmen könnte, als vorher. Die Rückbildung schreitet aber um so mehr vor, je länger das Amalgam sich ruhig überlassen bleibt, und je weiter der Krystallisationsprocess bei ihnen fortgeschritten ist, einer um so höheren Temperatur bedürfen die Krystalle zur Lösung.

Hiermit stehen auch die Beobachtungen vollkommen im Einklange, welche Grimaldi<sup>1)</sup> an Natriumamalgame ge-

1) Grimaldi, Beibl. 12. p. 60. 1888.

macht hat. Nach ihm haben flüssige Natriumamalgame, welche durch directe Verbindung beider Metalle entstehen, grösseren electrischen Leitungswiderstand als Quecksilber, natriumreichere feste Amalgame haben dagegen einen geringeren Widerstand als dieses; indess ist der Widerstand beim Erwärmen der Amalgame von 0° nach der Wiederabkühlung permanent grösser, um so mehr, je höher das Amalgam erwärmt wurde. Diese Amalgame werden flüssig, wenn man sie schüttelt oder umrührt, ohne sie zu erwärmen. Eine verticale Röhre weist nach längerem Erwärmen im oberen Theile ein natriumreicheres Amalgam auf, als im unteren. Zwei Amalgame, welche dieselbe Quantität Natrium enthalten, haben merklich verschiedenen Widerstand, je nachdem sie durch directe Verbindung der Componenten oder durch Auflösen von krystallisirtem Natriumamalgam in Quecksilber erhalten wurden.

Diese Erscheinungen sind sicherlich die Folge der verschiedenen Krystallisationszustände. Durch Schütteln werden die Krystallkeime zerstört und das Amalgam deshalb flüssig. Das flüssige Amalgam hat einen grösseren Widerstand als die Krystalle, und nach einer Wiederabkühlung existiren bei einer bestimmten Temperatur um so weniger Krystalle, je mehr sie durch vorübergehende Erhitzung zerstört wurden, auf eine je höhere Temperatur das Amalgam vorher erwärmt wurde.

Zu Resultaten, welche mit den Grimaldi'schen vollkommen übereinstimmen, gelangte auch C. L. Weber<sup>1)</sup> bei der Untersuchung des electrischen Leitungswiderstandes von Zinnamalgalmen.

Die Werthe der Widerstände befolgen genau denselben Gang, wie die Volumenwerthe der von mir untersuchten Amalgame bei gleicher Behandlung, und ohne Zweifel liegt diesen Erscheinungen die gleiche Ursache zu Grunde, nämlich die Aenderung in der Structur der Amalgame.

Auch Weber's Untersuchungen<sup>2)</sup> über die thermoelectrische Kraft von Zinnamalgalmen gegen Kupfer stehen hiermit im Einklange. Es zeigten hierbei die concentrirteren Amalgame Unregelmässigkeiten, während die weniger concen-

1) C. L. Weber, Wied. Ann. 23. p. 447. 1884.

2) Weber, Wied. Ann. 23. p. 460. 1884.



tritten sich dem Gesetze des Avenarius noch anschliessen. Auch ein und dasselbe Präparat verhielt sich bei wiederholten Untersuchungen verschieden.

Zeigen die Beobachtungsergebnisse ausser den erwähnten Erscheinungen noch, dass die Ausdehnung eines Amalgams bei einer Erwärmung bis zu einer gewissen Temperatur stark zunimmt und nach Ueberschreitung dieser Temperatur bedeutend geringer wird, so lassen sie zugleich erkennen, dass dieser Gang stets noch von kleineren Schwankungen begleitet ist, welche auf mehrfache Umwandlungen des Amalgams hindeuten. Diese Schwankungen treten bei Wiederholungen der Abkühlungen wie der Erwärmungen stets hervor, aber nicht immer bei derselben Temperatur und nicht immer in gleicher Stärke. Auch das Endvolumen des Amalgams ergab sich nach einer Erwärmung und einer Abkühlung nur selten als das gleiche; es zeigte sich auch nach gleichen Abkühlungszeiten bald grösser bald kleiner als vorher.

Hält man damit die mehrmals erwähnte Beobachtung zusammen, dass ein Amalgam während und kurz nach seiner Erstarrung mehrere Schichten verschiedener Krystallformen zeigt, welche nach und nach eine einheitliche Form annehmen, so wird man zu der Annahme gedrängt, dass feste Amalgame aus verschiedenen Krystallmodificationen bestehen, welche bei einer bestimmten Temperatur theils labil, theils stabil sind und von denen die ersteren sich je nach den gegebenen Umständen in grösserer oder kleinerer Zahl in letztere umwandeln.

Eine genauere Einsicht in dieses enantiotrope Verhalten, wie es Lehmann in seiner Molecularphysik<sup>1)</sup> von so vielen Körpern schildert, dürfte sich durch eine mikroskopische Untersuchung der Amalgame gewinnen lassen.

Hrn. Professor Dr. E. Wiedemann, der mich zu dieser Arbeit angeregt und mich während derselben mit Rath und That hülffreich unterstützt hat, sei an dieser Stelle mein bester Dank ausgesprochen.

Bamberg, Laboratorium der K. Realschule, Nov. 1890.

1) Lehmann, Molec. Phys. 1. p. 153. 1888.

VI. Ueber die Reflexion und Brechung ebener Lichtwellen beim Durchgang durch eine mit Oberflächenschichten behaftete planparallele Platte; von P. Drude.

Wenn man zur Herleitung der Erscheinungen der Reflexion und Brechung des Lichtes an der Grenze zweier Medien die folgenden beiden Grenzbedingungen annimmt:

1) die Gleichheit der Verrückungen der Aethertheilchen zu beiden Seiten der Grenze,

2) das Kirchhoff'sche Princip, welches aussagt, dass die an der Grenze geleistete Arbeit der auf den Aether wirkenden Kräfte verschwinden müsse,

so hat sich gezeigt, dass man nur dann zu Formeln gelangt, welche die Beobachtungen über das von durchsichtigen Körpern reflectirte Licht vollständig darstellen, falls man im allgemeinen das Vorhandensein von Oberflächenschichten an der Grenze beider Medien zulässt.

Der Beobachtung besonders leicht zugänglich ist das relative Amplitudenverhältniss und die relative Phasenverzögerung des senkrecht zur Einfallsebene polarisirten Lichtes gegen das in derselben polarisirte. Für diese Grössen ergeben sich dieselben Formeln auch auf Grund der Grenzbedingungen Cauchy's.

Besteht daher formell eine Identität<sup>1)</sup> zwischen den aus beiden Theorien sich ergebenden Resultaten, so ist doch sachlich insofern ein grosser Unterschied zwischen ihnen zu verzeichnen, als die erste Theorie einen ausser dem Brechungs-

1) Die analytische Identität ist bisher nur gezeigt von A. C. van Kyn van Alkemade (Wied. Ann. 20. p. 22. 1883), welcher von den Vorstellungen der electromagnetischen Theorie ausging. Die dort entwickelten Formeln decken sich völlig mit den hier auf p. 142 und 144 gegebenen. Die nach der Vorstellung der Oberflächenschichten gewonnenen Formeln von L. Lorenz (Pogg. Ann. 111. p. 460. 1860) sind von den Cauchy'schen und hier gegebenen abweichend. — P. Zech (Pogg. Ann. 109. p. 60. 1860) hat nur die numerische Uebereinstimmung seiner, auf Grund der Voraussetzung einer homogenen Oberflächenschicht erhaltenen Formeln mit den Cauchy'schen constatirt, während K. von der Mühl (Clebsch. Ann. 5. p. 471. 1872) zu völlig anderen Resultaten gelangte.

exponenten des reflectirenden Mediums in den Formeln auftretenden Coëfficienten, den sogenannten Ellipticitätscoëfficienten mehr als eine secundäre, von Nebenumständen (nämlich der Oberflächenschicht) abhängende Grösse darstellt, während derselbe nach Cauchy für die beiden Medien, an deren Grenze die Reflexion stattfindet, charakteristisch wäre.

Die Beobachtungen, welche über die Reflexion an durchsichtigen Körpern gemacht sind, sprechen nun entschieden mehr für die erste Auffassung, denn es hat sich der Ellipticitätscoëfficient als stark von der Behandlung, Politur, Alter etc. des Spiegels abhängig erwiesen, und andererseits zeigen Beobachtungen an frischen Krystall-Spalt-Flächen<sup>1)</sup> und neuerdings auch an gut rein gehaltenem Wasser<sup>2)</sup>, dass je mehr man für Fernhaltung von Oberflächenschichten sorgt, auch der Ellipticitätscoëfficient um so kleiner wird. — Ferner ist hier der Einwand, welchen Hr. Quincke<sup>3)</sup> gegen die Cauchy'sche Theorie erhoben hat, zu berücksichtigen, dass nämlich, falls der Ellipticitätscoëfficient eines Mediums  $a$  gegen  $b$ , und von  $b$  gegen  $c$  beobachtet ist, die Cauchy'sche Theorie den Ellipticitätscoëfficienten von  $a$  gegen  $c$  zu berechnen erlaubt. Dieser berechnete Werth stimmt aber durchaus nicht mit dem beobachteten, was nach der Vorstellung der Oberflächenschichten nicht nur erklärlich, sondern auch zu erwarten ist.

Auch ist die Beobachtung von Lord Rayleigh<sup>4)</sup> über Lichtreflexion an der Grenze zweier Medien von gleichem Brechungsexponenten nach der Cauchy'schen Theorie nicht zu erklären, wohl aber nach der hier benutzten Vorstellung, wie wir unten sehen werden.

Da man in den meisten Fällen mit vorhandenen Oberflächenschichten rechnen muss, so ist zunächst die Aufgabe zu lösen, den Einfluss, welchen dieselben auf die Erscheinungen der Reflexion und Brechung des Lichtes besitzen, in Rechnung zu ziehen, und die dadurch corrigirten Formeln mit der Beobachtung zu vergleichen. Diesen Zweck habe

1) P. Drude, Wied. Ann. 36. p. 532. 1889.

2) Lord Rayleigh, Phil. Mag. 30. p. 386. 1890.

3) G. Quincke, Pogg. Ann. 128. p. 359. 1866.

4) Lord Rayleigh, Rep. of the Brit. Assoc. 1887. p. 585.

ich früher<sup>1)</sup> für den Fall, dass das Licht nur durch eine Grenze zu gehen hat, verfolgt. Die jetzt mitgetheilten Formeln sind insofern als eine Ergänzung der früheren zu betrachten, als sie einen allgemeineren Fall behandeln, der den früheren als speciellen in sich enthält, indem es sich hier um die Reflexion und Brechung an zwei Grenzen zwischen drei verschiedenen Medien handelt, an denen beliebige Oberflächen- oder Uebergangsschichten vorhanden sein können.

Ich habe diesen Fall hier deshalb durchzuführen für nützlich erachtet, weil die erhaltenen Formeln mannigfach anzuwenden sind.

Da sie sowohl für durchsichtige, wie für absorbirende Medien gelten, so enthalten sie die strengere Theorie sowohl der Newton'schen Farbenringe im polarisirten Licht (auch jenseits der Grenze der Totalreflexion), als der Erscheinungen, welche durchsichtige Metallschichten im reflectirten und durchgehenden Lichte zeigen. — Ferner lassen sich aus dem Mitgetheilten die Correctionen ableiten, welche an den Formeln für die Reflexion an der Grenze zweier Medien anzubringen nöthig sind, falls die Dicke der zwischen beiden befindlichen Uebergangsschicht nicht mehr sehr klein gegen die Wellenlänge des einfallenden Lichtes ist; speciell z. B. die Abweichung des Haupteinfallswinkels vom Brewster'schen Gesetz.

Bei den meisten hier erörterten Fällen spielen die Oberflächenschichten nur eine secundäre Rolle, welche die zu studirenden optischen Erscheinungen in ihrer Einfachheit und Reinheit stören und von deren Einfluss man sich frei zu machen sucht.

Es hat aber auch physikalisches Interesse, die Betrachtungsweise umzukehren, und die Oberflächenschichten gerade zum Zweck der Untersuchung zu machen. Auch insofern unterscheidet sich die hier zu Grunde gelegte Anschauungsweise wesentlich von der Cauchy'schen, als letztere zur Untersuchung der Bedeutung des Ellipticitätscoëfficienten keinen Anlass bietet. — Wenn es sich darum handelt, die Veränderung in der Constitution eines Körpers innerhalb

1) P. Drude, Wied. Ann. 36. p. 865. 1889.

minimaler Distanzen zu ermitteln (man denke z. B. an die Concentration einer Salzlösung dicht an der Grenze gegen ein anderes Medium), so wird die optische Untersuchung die werthvollsten Hilfsmittel bieten können, weil sie Aenderungen zu constatiren erlaubt, welche sich innerhalb solcher Bereiche vollziehen, die selbst gegen die Wellenlänge des Lichtes noch klein sind, aber allerdings damit vergleichbar sein müssen.

Die Constitution einer Oberflächenschicht zu ermitteln ist nicht möglich, solange man annimmt, dass ihre Brechungsexponenten (und eventuell Absorptionscoefficienten) eine ganz beliebige Function ihrer Dicke seien. Man wird schon zu einer angenähert richtigen Vorstellung gelangen, wenn man sie als homogen annimmt, d. h. falls sie durchsichtig ist, nur zwei für sie charakteristische Constanten annimmt, nämlich Brechungsexponent und Dicke. Um diese zu ermitteln, muss man also solche Erscheinungen aufsuchen, in welchen dieselben in zwei voneinander unabhängigen Combinationen auftreten.

Es ist nun sehr auffallend, dass in den Formeln für das relative Amplitudenverhältniss und Phasendifferenz, Grössen, welche weit besser zu beobachten sind, als die absoluten (d. h. Amplitudenverhältniss und Phasendifferenz gegen das einfallende Licht), sowohl bei gewöhnlicher, als totaler Reflexion, als auch bei der Brechung nur ein und dieselbe Combination der beiden Constanten der Oberflächenschicht auftritt, sodass für dieselben allerdings in gewissen Fällen, wie unten gezeigt werden soll, Grenzwerte anzugeben, aber jene Constanten nicht vollständig zu berechnen sind.

Der hier berechnete Fall des Durchgangs des Lichtes durch eine Platte hat nun noch das Interesse, dass für ihn beim relativen Amplitudenverhältniss und bei der relativen Phasendifferenz auch noch eine andere Combination von den Constanten der Oberflächenschicht auftritt, sodass dieselben aus geeignet angestellten Beobachtungen, wenigstens bei Annahme der Homogenität der Oberflächenschicht berechnet werden können.

In diesem Resultat spricht sich aus, dass für den hier durchgeführten Fall auch der formelle Parallelismus mit

den nach Cauchy's Theorie sich ergebenden Ansätze fort-fallen muss, da nach letzterer für die Grenze zweier Medien nur ein Ellipticitätscoefficient existirt und nicht deren zwei.

Durch die Annahme, dass alle drei Medien und Ober-flächenschichten absorbirende seien, werden die Betrachtungen des Folgenden nicht complicirt. Man ist berechtigt, auch auf diese Fälle die beiden oben angeführten Grenzbedingungen auszudehnen, da aus ihnen für den Fall, dass das Licht nur durch eine Grenze zwischen einem absorbirenden und einem durchsichtigen Medium zu gehen hat, Formeln abgeleitet werden, welche mannigfach experimentell bestätigt sind.

Wir wollen den allgemeinen Fall zunächst betrachten, dass das Licht durch  $n$  parallele Grenzen zwischen  $n+1$  Medien zu gehen habe. Die optischen Constanten derselben seien charakterisirt durch die complexen Grössen  $\alpha_0, \alpha_1, \dots, \alpha_n, \alpha_{n+1}$ , die Dicken der zwischen dem ersten und letzten Medium liegenden Zwischenschichten seien resp.  $l_1, l_2, \dots, l_n$ . Wenn man die Dicke einer (der  $k$ ten) Zwischenschicht beliebig lässt, dagegen die Dicken der anderen Schichten als klein gegen die Wellenlänge des einfallenden Lichtes annimmt, so erhält man den in dem Titel angegebenen Fall.

Wir legen die  $z$ -Axe senkrecht zu der Ebene, welcher die Grenzen aller Medien parallel sind, positiv gerechnet vom ersten zum letzten Medium, den Coordinatenanfang in die erste Grenze, die  $y$ -Axe senkrecht zur Einfallsebene.

Die Verrückungen  $u, v, w$  der Aethertheilchen parallel den Coordinatenachsen  $x, y, z$  sind die reellen Theile gewisser complexer Ausdrücke. Da alle auftretenden Gleichungen linear sind, so setze ich  $u, v, w$  diesen Ausdrücken gleich, wobei dies aber die obige Bedeutung hat. Die complexen Ausdrücke enthalten eine Exponentialfunction, deren Exponent eine lineare Function der Zeit  $t$  und der Coordinaten  $x$  und  $z$  sind; nur die Coefficienten von  $z$  sind in den verschiedenen Medien verschieden.

Die Schwingungen parallel und senkrecht zur Einfallsebene lassen sich gesondert behandeln. Ich nehme zunächst letztere vor und setze, indem die oberen Indices:  $r, d, e$  an-deuten sollen, ob die betrachtete Bewegung einer reflectirten, gebrochenen oder ursprünglich einfallenden Welle angehören,

während die unteren Indices sich auf das Medium beziehen, in welchem die Bewegung stattfindet:

$$(1) \quad \begin{cases} v_o^e = E^s e^{\frac{i}{\tau}(t - (\mu x + \pi_0 z))}, & v_o^r = R_o^s e^{\frac{i}{\tau}(t - (\mu x - \pi_0 z))}, \\ v_m^d = D_m^s e^{\frac{i}{\tau}(t - (\mu x + \pi_m z))}, & v_m^r = R_m^s e^{\frac{i}{\tau}(t - (\mu x - \pi_m z))}, \\ m = 1, 2, \dots, n, \\ v_{n+1}^d = D_{n+1}^s e^{\frac{i}{\tau}(t - (\mu x + \pi_{n+1} z))}. \end{cases}$$

In den Formeln ist  $\tau = T/2\pi$ , wo  $T$  die Schwingungsdauer bedeutet.  $E, R, D, \mu, \pi$  können complexe Zahlen sein. In den späteren Anwendungen wird  $E, \mu, \pi_0$  reell angenommen werden, da das Medium 0 dann als durchsichtig vorausgesetzt werden wird.

Wegen der Differentialgleichungen der Bewegung des Aethers ist:

$$(2) \quad \mu^2 + \pi^2 = \frac{1}{\alpha_m}, \quad m = 0, 1, 2, \dots, n+1.$$

Die Grenzbedingungen lauten:

$$(3) \quad \begin{cases} \text{Für } z = 0 \text{ ist:} \\ v_o^e + v_o^r = v_1^d + v_1^r, & \alpha_0 \frac{\partial (v_o^e + v_o^r)}{\partial z} = \alpha_1 \frac{\partial (v_1^d + v_1^r)}{\partial z}, \\ \text{für } z = l_1 \text{ ist:} \\ v_1^d + v_1^r = v_2^d + v_2^r, & \alpha_1 \frac{\partial (v_1^d + v_1^r)}{\partial z} = \alpha_2 \frac{\partial (v_2^d + v_2^r)}{\partial z}, \\ \text{allgemein für } z = l_1 + l_2 + \dots + l_m: \\ v_m^d + v_m^r = v_{m+1}^d + v_{m+1}^r, & \alpha_m \frac{\partial (v_m^d + v_m^r)}{\partial z} \\ & = \alpha_{m+1} \frac{\partial (v_{m+1}^d + v_{m+1}^r)}{\partial z}. \end{cases}$$

Setzt man für  $v$  die Werthe aus den Gleichungen (1) ein, so entsteht aus (3) unter Benutzung der Abkürzungen (die oberen Indices  $s$  sind der Bequemlichkeit halber fortgelassen):

$$D_m e^{-\frac{i}{\tau} \pi_m (l_1 + l_2 + \dots + l_{m-1})} = D'_m, \quad R_m e^{+\frac{i}{\tau} \pi_m (l_1 + l_2 + \dots + l_{m-1})} = R'_m$$

$m = 1, 2, 3, \dots, n$ , wobei  $l_0 = 0$  anzunehmen ist,

$$D_{n+1} e^{-\frac{i}{\tau} \pi_{n+1} (l_1 + l_2 + \dots + l_n)} = D'_{n+1},$$



folgendes System von Gleichungen:

$$(4) \quad \begin{cases} E + R_0 = D'_1 + R'_1, \\ D'_m e^{-\frac{i}{\tau} \pi_m l_m} + R'_m e^{+\frac{i}{\tau} \pi_m l_m} = D'_{m+1} + R'_{m+1}, \\ D'_n e^{-\frac{i}{\tau} \pi_n l_n} + R'_n e^{+\frac{i}{\tau} \pi_n l_n} = D'_{n+1}. \end{cases}$$

$$(4') \quad \begin{cases} E - R_0 = \frac{\alpha_1 \pi_1}{\alpha_0 \pi_0} (D'_1 - R'_1), \\ D'_m e^{-\frac{i}{\tau} \pi_m l_m} - R'_m e^{+\frac{i}{\tau} \pi_m l_m} = \frac{\alpha_{m+1} \pi_{m+1}}{\alpha_m \pi_m} (D'_{m+1} - R'_{m+1}), \\ D'_n e^{-\frac{i}{\tau} \pi_n l_n} - R'_n e^{+\frac{i}{\tau} \pi_n l_n} = \frac{\alpha_{n+1} \pi_{n+1}}{\alpha_n \pi_n} D'_{n+1}, \\ m = 1, 2, \dots n-1. \end{cases}$$

Aus diesen Gleichungen ist  $R_0$  und  $D'_{n+1}$  als Function von  $E$  zu berechnen.

Es möge nun die in der Einfallsebene schwingende Componente betrachtet werden.

Wegen der Incompressibilitäts-Bedingung

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \quad \text{ist zu setzen:}$$

$$(5) \quad \begin{cases} u_0^e = \pi_0 \sqrt{\alpha_0} E^p e^{\frac{i}{\tau} (t - (\mu x + \pi_0 z))}, \\ u_0^r = -\pi_0 \sqrt{\alpha_0} R_0^p e^{\frac{i}{\tau} (t - (\mu x - \pi_0 z))}, \\ u_m^d = \pi_m \sqrt{\alpha_m} D_m^p e^{\frac{i}{\tau} (t - (\mu x + \pi_m z))}, \\ u_m^r = -\pi_m \sqrt{\alpha_m} R_m^p e^{\frac{i}{\tau} (t - (\mu x - \pi_m z))}, \\ u_{n+1}^d = \pi_{n+1} \sqrt{\alpha_{n+1}} D_{n+1}^p e^{\frac{i}{\tau} (t - (\mu x + \pi_{n+1} z))}, \\ w_0^e = -\mu \sqrt{\alpha_0} E^p e^{\frac{i}{\tau} (t - (\mu x + \pi_0 z))}, \\ w_0^r = -\mu \sqrt{\alpha_0} R_0^p e^{\frac{i}{\tau} (t - (\mu x - \pi_0 z))}, \\ w_m^d = -\mu \sqrt{\alpha_m} D_m^p e^{\frac{i}{\tau} (t - (\mu x + \pi_m z))}, \\ w_m^r = -\mu \sqrt{\alpha_m} R_m^p e^{\frac{i}{\tau} (t - (\mu x - \pi_m z))}, \\ w_{n+1}^d = -\mu \sqrt{\alpha_{n+1}} D_{n+1}^p e^{\frac{i}{\tau} (t - (\mu x + \pi_{n+1} z))}, \\ m = 1, 2, \dots n. \end{cases}$$



Als Grenzbedingungen genügt hier die Gleichheit der Verrückungen zu beiden Seiten einer Grenze; d. h. es ist für:

$$(6) \quad \begin{cases} z = l_1 + l_2 + \dots + l_m \\ u_m^d + u_m^r = u_{m+1}^d + u_{m+1}^r, \quad w_m^d + w_m^r = w_{m+1}^d = w_{m+1}^r. \end{cases}$$

Lässt man jetzt wieder den oberen Index  $p$  fort und benützt die Abkürzungen:

$$\begin{aligned} \sqrt{\alpha_0} E &= E', & \sqrt{\alpha_0} R_0 &= R_0', \\ \sqrt{\alpha_m} D_m e^{-\frac{i}{2}\pi_m(l_1+l_2+\dots+l_{m-1})} &= D_m', \\ \sqrt{\alpha_m} R_m e^{+\frac{i}{2}\pi_m(l_1+l_2+\dots+l_{m-1})} &= R_m', \\ m &= 1, 2, \dots, n+1, \end{aligned}$$

so entsteht aus (6) in Verbindung mit (5):

$$(7) \quad \begin{cases} E' + R_0' = D_1' + R_1', \\ D_m' e^{-\frac{i}{2}\pi_m l_m} + R_m' e^{+\frac{i}{2}\pi_m l_m} = D_{m+1}' + R_{m+1}', \\ D_n' e^{-\frac{i}{2}\pi_n l_n} + R_n' e^{+\frac{i}{2}\pi_n l_n} = D_{n+1}'. \end{cases}$$

$$(7') \quad \begin{cases} E' - R_0' = \frac{\pi_1}{\pi_0} (D_1' - R_1'), \\ D_m' e^{-\frac{i}{2}\pi_m l_m} - R_m' e^{+\frac{i}{2}\pi_m l_m} = \frac{\pi_{m+1}}{\pi_m} (D_{m+1}' - R_{m+1}'), \\ D_n' e^{-\frac{i}{2}\pi_n l_n} - R_n' e^{+\frac{i}{2}\pi_n l_n} = \frac{\pi_{n+1}}{\pi_n} D_{n+1}'. \end{cases}$$

Die Gleichungen (7), (7') und (4), (4') sind ganz ähnlich gebaut. Man erkennt, dass man aus einer Formel, welche aus (7) und (7') gewonnen ist, d. h. sich auf die Komponente bezieht, welche in der Einfallsebene polarisirt ist, sofort die auf die senkrecht zur Einfallsebene polarisirte Komponente sich beziehende Formel erhält, wenn man in ihr  $\pi_m$  mit  $\alpha_m$  multiplicirt, dagegen  $l_m$  durch  $\alpha_m$  dividirt. Demnach sollen



$$(9) \quad \begin{cases} E' + \bar{R}_0 = \bar{D}_k + \bar{R}_k, \\ E' - \bar{R}_0 = \frac{\pi_k}{\pi_0} (\bar{D}_k - \bar{R}_k), \\ \bar{D}_k e^{-\frac{i}{2} \pi_k l_k} + \bar{R}_k e^{+\frac{i}{2} \pi_k l_k} = \bar{D}_{n+1}, \\ \bar{D}_k e^{-\frac{i}{2} \pi_k l_k} - \bar{R}_k e^{+\frac{i}{2} \pi_k l_k} = \frac{\pi_{n+1}}{\pi_k} \bar{D}_{n+1}. \end{cases}$$

Aus den beiden obersten Gleichungen folgt leicht:

$$(10) \quad \begin{cases} E' \left(1 + \frac{\pi_0}{\pi_k}\right) + \bar{R}_0 \left(1 - \frac{\pi_0}{\pi_k}\right) = 2 \bar{D}_k, \\ E' \left(1 - \frac{\pi_0}{\pi_k}\right) + \bar{R}_0 \left(1 + \frac{\pi_0}{\pi_k}\right) = 2 \bar{R}_k, \end{cases}$$

Aus den beiden letzten Gleichungen von (9) folgt:

$$(11) \quad \begin{cases} 2 \bar{D}_k = \bar{D}_{n+1} \left(1 + \frac{\pi_{n+1}}{\pi_k}\right) e^{+\frac{i}{2} \pi_k l_k}, \\ 2 \bar{R}_k = \bar{D}_{n+1} \left(1 - \frac{\pi_{n+1}}{\pi_k}\right) e^{-\frac{i}{2} \pi_k l_k}, \end{cases}$$

Setzt man die Gleichungen (11) in (10) ein, so folgen unter Benutzung der Abkürzungen:

$$(12) \quad \begin{cases} e^{+\frac{i}{2} \pi_k l_k} = p, & e^{-\frac{i}{2} \pi_k l_k} = q, \\ M^p = p (\pi_0 - \pi_k) (\pi_{n+1} + \pi_k) - q (\pi_0 + \pi_k) (\pi_{n+1} - \pi_k), \\ N^p = p (\pi_0 + \pi_k) (\pi_{n+1} + \pi_k) - q (\pi_0 - \pi_k) (\pi_{n+1} - \pi_k), \end{cases}$$

folgende Gleichungen:

$$(13) \quad \bar{R}_0 = E' \frac{M^p}{N^p}, \quad \bar{D}_{n+1} = E' \frac{4 \pi_0 \pi_k}{N^p}.$$

Da ferner nach (12) ist:

$$N^p + M^p = 2 \pi_0 \{p (\pi_{n+1} + \pi_k) - q (\pi_{n+1} - \pi_k)\},$$

$$N^p - M^p = 2 \pi_k \{p (\pi_{n+1} + \pi_k) + q (\pi_{n+1} - \pi_k)\},$$

so folgt aus (13):

$$(14) \quad \begin{cases} E' + \bar{R}_0 = E' \frac{2 \pi_0}{N^p} \{p (\pi_{n+1} + \pi_k) - q (\pi_{n+1} - \pi_k)\}, \\ E' - \bar{R}_0 = E' \frac{2 \pi_k}{N^p} \{p (\pi_{n+1} + \pi_k) + q (\pi_{n+1} - \pi_k)\}, \end{cases}$$

Die Formeln (13) geben die Gesetze der Reflexion und Brechung des Lichtes beim Durchgang durch eine planparallele Platte, welche keine Oberflächenschichten besitzt, also z. B. auch die Theorie der Newton'schen Farbenringe im polarisirten Lichte; allerdings nur für die in der Einfallsebene polarisirte Componente.

Kehren wir zu den Gleichungen (7) zurück, so lässt sich, falls man nur bis auf erste Ordnung in  $l_m$  geht, für

$$e^{\pm \frac{i}{r} \pi_m l_m} \quad \text{schreiben} \quad 1 \pm \frac{i}{r} \pi_m l_m,$$

falls  $m$  von  $k$  verschieden ist. Die Formeln (7) werden daher:

$$(15) \left\{ \begin{aligned} E' + R_0' &= D_1' + R_1', \\ D_1' + R_1' - \frac{i}{r} \pi_1 l_1 (D_1' - R_1') &= D_2' + R_2', \\ D_2' + R_2' - \frac{i}{r} \pi_2 l_2 (D_2' - R_2') &= D_3' + R_3', \\ &\dots \dots \dots \\ D_{k-1}' + R_{k-1}' - \frac{i}{r} \pi_{k-1} l_{k-1} (D_{k-1}' - R_{k-1}') &= D_k' + R_k', \\ q D_k' + p R_k' &= D_{k+1}' + R_{k+1}', \\ D_{k+1}' + R_{k+1}' - \frac{i}{r} \pi_{k+1} l_{k+1} (D_{k+1}' - R_{k+1}') &= D_{k+2}' + R_{k+2}', \\ &\dots \dots \dots \\ D_n' + R_n' - \frac{i}{r} \pi_n l_n (D_n' - R_n') &= D_{n+1}'. \end{aligned} \right.$$

Die Formeln (7') ergeben:

$$(15') \left\{ \begin{aligned} \pi_0 (E' - R_0') &= \pi_1 (D_1' - R_1'), \\ \pi_1 \left\{ D_1' - R_1' - \frac{i}{r} \pi_1 l_1 (D_1' + R_1') \right\} &= \pi_2 (D_2' - R_2'), \\ \pi_2 \left\{ D_2' - R_2' - \frac{i}{r} \pi_2 l_2 (D_2' + R_2') \right\} &= \pi_3 (D_3' - R_3'), \\ &\dots \dots \dots \\ \pi_{k-1} \left\{ D_{k-1}' - R_{k-1}' - \frac{i}{r} \pi_{k-1} l_{k-1} (D_{k-1}' + R_{k-1}') \right\} &= \pi_k (D_k' - R_k'), \\ \pi_k \{ q D_k' - p R_k' \} &= \pi_{k+1} (D_{k+1}' - R_{k+1}'), \\ \pi_{k+1} \left\{ D_{k+1}' - R_{k+1}' - \frac{i}{r} \pi_{k+1} l_{k+1} (D_{k+1}' + R_{k+1}') \right\} &= \pi_{k+2} (D_{k+2}' - R_{k+2}'), \\ &\dots \dots \dots \\ \pi_n \left\{ D_n' - R_n' - \frac{i}{r} \pi_n l_n (D_n' + R_n') \right\} &= \pi_{n+1} \cdot D_{n+1}'. \end{aligned} \right.$$

In den Formeln (15) und (15') ist es mit Rücksicht auf die erstrebte Annäherung erlaubt, für diejenigen  $D_m'$  und  $R_m'$ , welche den Factor  $l_m$  enthalten, ihre Näherungswerte  $\bar{D}_m$  und  $\bar{R}_m$  einzuführen.

Thut man dieses, so folgt durch Addition der  $k$  ersten und  $n+1-k$  letzten Gleichungen von (15) und (15'):

$$(16) \quad \begin{cases} E' + R_0' - \frac{i}{\tau} \pi_0 (E' - \bar{R}_0) \cdot A_1 = D_k' + R_k', \\ q D_k' + p R_k' - \frac{i}{\tau} \pi_{n+1} \bar{D}_{n+1} \cdot A_2 = D_{n+1}', \\ \pi_0 (E' - R_0') - \frac{i}{\tau} (E' + \bar{R}_0) \cdot B_1 = \pi_k (D_k' - R_k'), \\ \pi_k (q D_k' - p R_k') - \frac{i}{\tau} \bar{D}_{n+1} \cdot B_2 = \pi_{n+1} D_{n+1}', \end{cases}$$

wo gesetzt ist:

$$(17) \quad \begin{cases} A_1^p = \sum_1^{k-1} l_m, & A_2^p = \sum_{k+1}^n l_m, \\ B_1^p = \sum_1^{k-1} \pi_m^2 l_m, & B_2^p = \sum_{k+1}^n \pi_m^2 l_m. \end{cases}$$

Mit Rücksicht auf die Formeln (13) und (14) wird (16) zu:

$$(18) \quad \begin{cases} E' \left\{ 1 - \frac{2i}{\tau} \pi_0 \pi_k A_1^p \frac{p(\pi_{n+1} + \pi_k) + q(\pi_{n+1} - \pi_k)}{N^p} \right\} + R_0' \\ \quad \quad \quad = (D_k' + R_k'), \\ q D_k' + p R_k' - \frac{4i}{\tau} \pi_0 \pi_k \pi_{n+1} E' \frac{A_2^p}{N^p} = D_{n+1}', \\ E' \pi_0 \left\{ 1 - \frac{2i}{\tau} B_1^p \frac{p(\pi_{n+1} + \pi_k) - q(\pi_{n+1} - \pi_k)}{N^p} \right\} - R_0' \pi_0 \\ \quad \quad \quad = \pi_k (D_k' - R_k'), \\ \pi_k (q D_k' - p R_k') - \frac{4i}{\tau} \pi_0 \pi_k E' \frac{B_2^p}{N^p} = \pi_{n+1} D_{n+1}'. \end{cases}$$

Aus diesen vier Gleichungen ist  $D_k'$  und  $R_k'$  zu eliminieren, um  $R_0'$  und  $D_{n+1}'$  als Function von  $E'$  auszudrücken.

Setzt man:

$$(19) \quad \begin{cases} p(\pi_{n+1} + \pi_k) + q(\pi_{n+1} - \pi_k) = a_1^p, \\ p(\pi_0 + \pi_k) + q(\pi_0 - \pi_k) = a_2^p, \\ p(\pi_{n+1} + \pi_k) - q(\pi_{n+1} - \pi_k) = b_1^p, \\ p(\pi_0 + \pi_k) - q(\pi_0 - \pi_k) = b_2^p, \end{cases}$$

so wird:

$$(20) \begin{cases} D'_{n+1} = 4E' \frac{\pi_0 \pi_k}{N^p} \left\{ 1 - \frac{i}{\tau N^p} \left( \pi_0 \pi_k a_1^p A_1^p + \pi_{n+1} \pi_k a_2^p A_2^p \right) \right. \\ \left. + b_1^p B_1^p + b_2^p B_2^p \right\}, \\ R'_0 = E' \frac{M^p}{N^p} \left\{ 1 + \frac{2i\pi_0}{\tau N^p M^p} \left( \pi_k^2 (a_1^p)^2 A_1^p + 4\pi_k^2 \pi_{n+1}^2 A_2^p \right) \right. \\ \left. - (b_1^p)^2 B_1^p - 4\pi_k^2 B_2^p \right\}, \end{cases}$$

Diese Formeln beziehen sich auf die Componente, welche parallel zur Einfallsebene polarisirt ist. Nach der Bemerkung der p. 133 gewinnt man sofort die entsprechenden Formeln für die Componente, welche senkrecht zur Einfallsebene polarisirt ist, wenn man in (20)  $\pi_m$  mit  $\alpha_m$  multiplicirt,  $l_m$  durch  $\alpha_m$  dividirt.

Ich führe wieder die nach (1) und (5) definirten Amplituden ein, schreibe R für  $R_0$  und D für  $D_{n+1}$ , und nenne die auf das letzte Medium sich beziehenden Grössen  $\alpha_{n+1}$ ,  $\pi_{n+1}$ :  $\alpha'$  und  $\pi'$ , ferner die auf die Platte bezüglichen Grössen  $\alpha_k$ ,  $\pi_k$ ,  $l_k$  resp.  $\alpha_1$ ,  $\pi_1$ ,  $d$ . Bei continuirlicher Aenderung der Constitution der Oberflächenschichten gehen die Summenzeichen der Formeln (17) in Integrale über. Die auf die zwischen dem Medium 0 und dem Medium 1 befindliche Oberflächenschicht sich beziehenden Integrale sollen durch den an die Variable  $dl$  angehängten Index 1, die auf die zweite Oberflächenschicht bezüglichen Integrale durch den Index 2 bezeichnet werden.

Ich schreibe die schliesslich resultirenden Formeln hier zusammen:

Führt man die Abkürzungen ein:

$$e^{+\frac{i}{\tau} \pi_1 d} = p, \quad e^{-\frac{i}{\tau} \pi_1 d} = q,$$

$$M^p = p(\pi_0 - \pi_1)(\pi' + \pi_1) - q(\pi_0 + \pi_1)(\pi' - \pi_1),$$

$$N^p = p(\pi_0 + \pi_1)(\pi' + \pi_1) - q(\pi_0 - \pi_1)(\pi' - \pi_1),$$

$$M^s = p(\alpha_0 \pi_0 - \alpha_1 \pi_1)(\alpha' \pi' + \alpha_1 \pi_1) - q(\alpha_0 \pi_0 + \alpha_1 \pi_1)(\alpha' \pi' - \alpha_1 \pi_1),$$

$$N^s = p(\alpha_0 \pi_0 + \alpha_1 \pi_1)(\alpha' \pi' + \alpha_1 \pi_1) - q(\alpha_0 \pi_0 - \alpha_1 \pi_1)(\alpha' \pi' - \alpha_1 \pi_1),$$

$$A_1^p = \int dl_1, \quad A_2^p = \int dl_2, \quad B_1^p = \int \pi^3 dl_1, \quad B_2^p = \int \pi^3 dl_2,$$

$$A_1^s = \int \frac{dl_1}{\alpha}, \quad A_2^s = \int \frac{dl_2}{\alpha}, \quad B_1^s = \int \alpha \pi^2 dl_1, \quad B_2^s = \int \alpha \pi^2 dl_2,$$

$$(21) \begin{cases} p(\pi' + \pi_1) + q(\pi' - \pi_1) = a_1^p, & p(\pi_0 + \pi_1) + q(\pi_0 - \pi_1) = a_2^p, \\ p(\pi' + \pi_1) - q(\pi' - \pi_1) = b_1^p, & p(\pi_0 + \pi_1) - q(\pi_0 - \pi_1) = b_2^p, \\ p(\alpha' \pi' + \alpha_1 \pi_1) + q(\alpha' \pi' - \alpha_1 \pi_1) = a_1^s, \\ p(\alpha_0 \pi_0 + \alpha_1 \pi_1) + q(\alpha_0 \pi_0 - \alpha_1 \pi_1) = a_2^s, \\ p(\alpha' \pi' + \alpha_1 \pi_1) - q(\alpha' \pi' - \alpha_1 \pi_1) = b_1^s, \\ p(\alpha_0 \pi_0 + \alpha_1 \pi_1) - q(\alpha_0 \pi_0 - \alpha_1 \pi_1) = b_2^s, \end{cases}$$

so wird:

$$R^s = E^s \frac{M^s}{N^s} \left\{ 1 + \frac{2i\alpha_0\pi_0}{\epsilon M^s N^s} \left( \alpha_1^2 \pi_1^2 (a_1^s)^2 A_1^s + 4\alpha_1^2 \pi_1^2 \alpha' \pi' A_2^s \right) - \frac{(b_1^s)^2 B_1^s - 4\alpha_1^2 \pi_1^2 B_2^s}{\epsilon M^s N^s} \right\},$$

$$R^p = E^p \frac{M^p}{N^p} \left\{ 1 + \frac{2i\pi_0}{\epsilon M^p N^p} \left( \pi_1^2 (a_1^p)^2 A_1^p + 4\pi_1^2 \pi' \pi' A_2^p \right) - \frac{(b_1^p)^2 B_1^p - 4\pi_1^2 B_2^p}{\epsilon M^p N^p} \right\},$$

$$D^s = 4E^s e^{\frac{i}{\epsilon} \pi' (A_1^p + A_2^p + d)} \frac{\alpha_0 \pi_0 \alpha_1 \pi_1}{N^s} \left\{ 1 - \frac{i}{\epsilon N^s} \left( \alpha_0 \pi_0 \alpha_1 \pi_1 a_1^s A_1^s + \alpha' \pi' \alpha_1 \pi_1 a_2^s A_2^s \right) + \frac{b_1^s B_1^s + b_2^s B_2^s}{\epsilon N^s} \right\},$$

$$D^p = 4E^p e^{\frac{i}{\epsilon} \pi' (A_1^p + A_2^p + d)}.$$

$$\frac{\sqrt{\alpha_0} \pi_0 \pi_1}{\sqrt{\alpha'} N^p} \left\{ 1 - \frac{i}{\epsilon N^p} (\pi_0 \pi_1 a_1^p A_1^p + \pi' \pi_1 a_2^p A_2^p + b_1^p B_1^p + b_2^p B_2^p) \right\}.$$

In diesen Formeln treten vier für jede der beiden Oberflächenschichten charakteristische Grössen  $A^p$ ,  $B^p$ ,  $A^s$ ,  $B^s$  auf. Dieselben sind aber wegen der Relation  $\mu^2 + \pi^2 = 1/\epsilon$  nicht unabhängig voneinander, sie reduciren sich vielmehr auf je drei voneinander unabhängige.

Wir wollen zunächst den Fall näher ins Auge fassen, dass die Dicke  $d$  der Platte verschwindet. Wir haben dann den Fall der Reflexion und Brechung des Lichtes an nur einer Grenze, zwischen welcher sich eine Oberflächenschicht befindet, ein Fall, welchen ich früher behandelt habe, aber nicht in der hier gegebenen Vollständigkeit.

Für  $d = 0$  ist:

$$p = q = 1, \quad M^p = 2\pi_1(\pi_0 - \pi'), \quad N^p = 2\pi_1(\pi_0 + \pi'),$$

$$M^s = 2\alpha_1\pi_1(\alpha_0\pi_0 - \alpha'\pi'), \quad N^s = 2\alpha_1\pi_1(\alpha_0\pi_0 + \alpha'\pi'),$$

$$a_1^p = 2\pi', \quad b_1^p = 2\pi_1, \quad a_2^p = 2\pi_0, \quad b_2^p = 2\pi_1,$$

$$a_1^s = 2\alpha'\pi', \quad b_1^s = 2\alpha_1\pi_1, \quad a_2^s = 2\alpha_0\pi_0, \quad b_2^s = 2\alpha_1\pi_1.$$

Setzt man:

$$(21') \quad \begin{cases} A_1^s + A_3^s = A^s, & B_1^s + B_2^s = B^s, \\ A_1^p + A_2^p = A^p, & B_1^p + B_2^p = B^p, \end{cases}$$

so beziehen sich diese Summen auf die ganze vorhandene Oberflächenschicht. Nach (21) wird:

$$(22) \quad \begin{cases} R^s = E^s \frac{\alpha_o \pi_o - \alpha' \pi'}{\alpha_o \pi_o + \alpha' \pi'} \left\{ 1 + \frac{2i}{\tau} \frac{\alpha_o \pi_o}{\alpha_o^2 \pi_o^2 - \alpha'^2 \pi'^2} (\alpha'^2 \pi'^2 A^s - B^s) \right\}, \\ R^p = E^p \frac{\pi_o - \pi'}{\pi_o + \pi'} \left\{ 1 + \frac{2i}{\tau} \frac{\pi_o}{\pi_o^2 - \pi'^2} (\pi'^2 A^p - B^p) \right\}, \\ D^s = 2E^s e^{\frac{i}{\tau} \pi' A^p} \frac{\alpha_o \pi_o}{\alpha_o \pi_o + \alpha' \pi'} \left\{ 1 - \frac{i}{\tau} \frac{(\alpha_o \pi_o \alpha' \pi' A^s + B^s)}{\alpha_o \pi_o + \alpha' \pi'} \right\}, \\ D^p = 2E^p e^{\frac{i}{\tau} \pi' A^p} \frac{\pi_o}{\sqrt{\alpha'} \pi_o + \pi'} \left\{ 1 - \frac{i}{\tau} \frac{\pi_o \pi' A^p + B^p}{\pi_o + \pi'} \right\}. \end{cases}$$

Die beiden ersten Formeln sind identisch mit den früher l. c. p. 877 abgeleiteten. Es treten noch vier von der Constitution der Oberflächenschicht abhängige Grössen auf, welche aber nach der Bemerkung der p. 139 von drei voneinander unabhängigen Grössen abhängen.

Anders verhält sich die Sache, wenn wir von den absoluten Amplitudenverhältnissen  $R^s/E$ ,  $R^p/E$ ,  $D^s/E$ ,  $D^p/E$  zu den relativen  $R^s/R^p$ ,  $D^s/D^p$  übergehen, Grössen, welche der Beobachtung weit zugänglicher sind, als erstere.

Mit Berücksichtigung der Relationen (2) folgt aus (22):

$$(23) \quad \begin{cases} \frac{R^s}{R^p} = \frac{E^s}{E^p} \frac{\alpha_o \pi_o - \alpha' \pi'}{\alpha_o \pi_o + \alpha' \pi'} \frac{\pi_o + \pi'}{\pi_o - \pi'} \left( 1 + \frac{2i}{\tau} \frac{\alpha_o \pi_o \mu^2}{\alpha_o^2 \pi_o^2 - \alpha'^2 \pi'^2} \int \frac{(\alpha' - \alpha)(\alpha_o - \alpha)}{\alpha} dl \right), \\ \frac{D^s}{D^p} = \frac{E^s}{E^p} \frac{\sqrt{\alpha_o \alpha'} (\pi_o + \pi')}{\alpha_o \pi_o + \alpha' \pi'} \left( 1 + \frac{i}{\tau} \frac{\mu^2}{\alpha_o \pi_o + \alpha' \pi'} \int \frac{(\alpha' - \alpha)(\alpha_o - \alpha)}{\alpha} dl \right). \end{cases}$$

Sowohl bei Reflexion, wie bei Brechung tritt also nur eine von der Natur der Oberflächenschicht abhängende Constante auf, nämlich:

$$C = \frac{1}{\tau} \int \frac{(\alpha' - \alpha)(\alpha_o - \alpha)}{\alpha} dl.$$

Wenn diese bekannt ist, so ergibt sich aus ihr der Einfluss, welchen die Oberflächenschicht auf die relativen Amplitudenverhältnisse und Phasenverzögerungen sowohl des



gebrochenen, wie reflectirten (auch des total reflectirten) Lichtes besitzt.

Es soll jetzt dieser Einfluss für *durchsichtige Medien* berechnet werden. Für diese ist  $\alpha_0$ ,  $\pi_0$  und  $\alpha'$  reell. Ebenso ist die Oberflächenschicht durchsichtig, d. h. es ist auch  $\alpha$  reell. Im Falle, dass keine Totalreflexion eintritt, ist  $\pi'$  reell. Dieser Fall soll zunächst untersucht werden. Das einfallende Licht soll linear im Azimuth  $45^\circ$  gegen die Einfallsebene polarisirt sein. Dann ist  $E'/E = 1$ . Setzt man:

$$\frac{R^s}{R^p} = \varrho_r e^{i\Delta_r}, \quad \frac{D^s}{D^p} = \varrho_d e^{i\Delta_d},$$

wo die  $\varrho$  und  $\Delta$  reell sind, so bezeichnen diese die relativen Amplitudenverhältnisse und Phasendifferenzen im reflectirten und gebrochenen Lichte. Aus der Gleichung (23) ergibt sich, da Glieder von der Ordnung  $(dl)^2$  gegen 1 vernachlässigt werden, dass  $\varrho_r$  und  $\varrho_d$  durch die Oberflächenschicht nicht beeinflusst werden, abgesehen bei den Einfallswinkeln, für die sie bei fehlender Oberflächenschicht verschwinden würden.  $\varrho_d$  verschwindet unter keinem Einfallswinkel,  $\varrho_r$  verschwindet für denjenigen Winkel (Polarisationswinkel), für welchen ist:

$$\alpha_0 \pi_0 - \alpha' \pi' = 0.$$

$\varrho_r$  besitzt unter diesem Winkel den Werth:

$$(24) \quad \overline{\varrho_r} = 2 \frac{\pi_0 + \pi'}{\pi_0 - \pi'} \frac{\alpha_0 \pi_0 \mu^2}{(\alpha_0 \pi_0 + \alpha' \pi')^2} C.$$

Ferner ist:

$$(25) \quad \lg \Delta_r = 2 \frac{\alpha_0 \pi_0 \mu^2}{\alpha_0^2 \pi_0^2 - \alpha'^2 \pi'^2} C, \quad \lg \Delta_d = \frac{\mu^2}{\alpha_0 \pi_0 + \alpha' \pi'} C.$$

Nach den Gleichungen (1) und (2) ist nun zu setzen, falls  $\varphi$  den Einfallswinkel bedeutet:

$$(29) \quad \mu = \frac{\sin \varphi}{V_{\alpha_0}} = \frac{\sin \varphi'}{V_{\alpha'}}, \quad \pi_0 = \frac{\cos \varphi}{V_{\alpha_0}}, \quad \pi' = \frac{\cos \varphi'}{V_{\alpha'}}.$$

Die  $\alpha$  bedeuten die Quadrate der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten des Lichtes in den bezüglichen Medien. Setzen wir dieselbe im leeren Raum gleich 1, so ist:

$$(26) \quad V_{\alpha_0} = \frac{1}{n_0}, \quad V_{\alpha'} = \frac{1}{n'},$$

wo  $n_0$  und  $n'$  die Brechungsexponenten der beiden Medien gegen den leeren Raum bedeuten.

Nach (26) ist:

$$\alpha_0^2 \pi_0^2 - \alpha'^2 \pi'^2 = \left( \frac{1}{n_0^2} - \frac{1}{n^2} \right) \left( 1 - \frac{n_0^2}{n^2} \operatorname{tg}^2 \varphi \right) \cos^2 \varphi.$$

Führt man nun den Brechungsexponenten  $n = 1/\sqrt{a}$  der Oberflächenschicht in Elemente  $dl$  gegen den leeren Raum ein, so schreibt sich unter Rücksicht auf die Beziehung  $1/\tau = 2\pi/\lambda$ , wo  $\lambda$  die Wellenlänge des Lichtes im leeren Raum bedeutet; der Ausdruck für  $C$ :

$$C = \frac{2\pi}{\lambda} \int \left( \frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right) \left( \frac{1}{n_0^2} - \frac{1}{n^2} \right) n^2 dl,$$

und nach (25) wird:

$$(27) \quad \operatorname{tg} A_r = \frac{\sin \varphi \operatorname{tg} \varphi}{\frac{n_0^2}{n^2} \operatorname{tg}^2 \varphi - 1} \cdot \frac{n_0}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_0^2}} \cdot \frac{4\pi}{\lambda} \int \left( \frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right) \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_0^2} \right) n^2 dl.$$

Nach Cauchy<sup>1)</sup> ist, falls man Glieder, die von der zweiten Ordnung des sogenannten Ellipticitätscoefficienten sind, vernachlässigt und  $A_r$  so rechnet, dass es Null ist bei streifender,  $\pm \pi$  bei senkrechter Incidenz<sup>2)</sup>:

$$-\operatorname{tg} A_r = \varepsilon \sin \varphi [\operatorname{tg}(\varphi + \varphi') + \operatorname{tg}(\varphi - \varphi')].$$

Hierin ist  $\varepsilon$  der Ellipticitätscoefficient, d. h. eine von  $\varphi$  und  $\varphi'$  unabhängige Grösse. Die Cauchy'sche Formel lässt sich transformiren in:

$$(27') \quad \operatorname{tg} A_r = + 2\varepsilon \frac{\sin \varphi \operatorname{tg} \varphi}{\frac{n_0^2}{n^2} \operatorname{tg}^2 \varphi - 1},$$

d. h. es besteht völlige Identität mit der Formel (27), welche sich aus der Vorstellung der Oberflächenschichten ergibt:

Der Ellipticitätscoefficient  $\varepsilon$  hat dabei folgende Bedeutung:

$$(28) \quad \varepsilon = + \frac{2\pi}{\lambda} \frac{n'^2 n_0^3}{n'^2 - n_0^2} \int dl \left( \frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right) \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_0^2} \right) n^2.$$

Aus (24) folgt:

$$(29) \quad \bar{\varphi}_r = \frac{\varphi}{2 \cos \varphi},$$

wo  $\bar{\varphi}$  den Polarisationswinkel der reinen Fläche bedeutet, d. h. es ist  $\operatorname{tg} \bar{\varphi} = n'/n_0$ . Auch die Relation (29) folgt aus

1) Cauchy, Compt. rend. 28. p. 124. 1849.

2) Es gilt das positive Zeichen für diejenige elliptische Reflexion, welche Jamin positive nennt.

der Cauchy'schen Theorie. Beide Relationen (27) und (29) sind durch Beobachtungen von Jamin<sup>1)</sup> und Quincke<sup>2)</sup> bestätigt worden.

Fällt das Licht vom Medium ' nach dem Medium 0 ein, so vertauschen  $\pi_0$ ,  $\pi'$ ,  $\alpha_0$ ,  $\alpha'$  in den Formeln (23) ihre Rollen. Es folgt nach einfacher Rechnung, falls die bei dieser Reflexion erhaltene Phasenverzögerung  $\Delta_r$  durch  $\Delta'_r$  bezeichnet wird:

$$(27'') \quad \operatorname{tg} \Delta'_r = -2\varepsilon \frac{\pi' \sin \varphi' \operatorname{tg} \varphi'}{n_0 n'^2 \operatorname{tg}^2 \varphi' - 1},$$

wo  $\varphi'$  den Einfallswinkel bezeichnet.  $\Delta'_r$  ist bedeutend in der Nähe von  $\operatorname{tg} \varphi' = n'/n_0$ . Man erkennt, dass für diese Winkel der Ellipticitätscoefficient, der für  $\Delta'_r$  maassgebend ist,  $n'/n_0$  mal so gross ist, als der für  $\Delta_r$  maassgebende ist. Ausserdem hat die elliptische Reflexion das entgegengesetzte Vorzeichen der früheren. Beide Resultate stehen mit den Beobachtungen von Quincke im Einklang.

Aus (23) folgt:

$$\bar{\varrho}'_r = \bar{\varrho}_r \cdot \frac{\alpha' \pi'}{\alpha_0 \pi_0},$$

oder, da  $\bar{\varrho}_r$  sowohl, als  $\bar{\varrho}'_r$  sich auf denjenigen Einfallswinkel bezieht, für welchen  $\alpha' \pi' = \alpha_0 \pi_0$  ist, so folgt:

$$\bar{\varrho}'_r = \bar{\varrho}_r.$$

Letztere Relation ist ebenfalls von Quincke bestätigt.

Was das Vorzeichen der Ellipticität anbelangt, so erhält man eine positive im Sinne der Jamin'schen Bezeichnung für positive  $\varepsilon$ . — Nimmt man zur Vereinfachung an, dass die Oberflächenschicht aus nur einer einzigen Schicht mit dem Brechungsexponenten  $n$  und der Dicke  $l$  bestände, so ergibt sich aus (28), dass die elliptische Polarisation bei der Reflexion im optisch dünneren Medium positiv oder negativ ist, je nachdem der Brechungsexponent der Oberflächenschicht zwischen den der anliegenden Medien oder ausserhalb derselben liegt.

Für diese vereinfachte Annahme der Constitution der Oberflächenschicht folgt aus (28):

1) Jamin, Ann. de chim. et de phys. (3) 29. p. 263. 1850.

2) Quincke, Pogg. Ann. 128. p. 355. 1866.

$$2\pi n_0 \left( \frac{n^2}{n_0^2} - 1 \right) \left( \frac{n^2}{n_0^2} - \frac{n'^2}{n_0^2} \right) + \frac{n^2}{n_0^2} \varepsilon \frac{\lambda}{l} \left( \frac{n'^2}{n_0^2} - 1 \right) = 0.$$

oder für:

$$\frac{\varepsilon \left( \frac{n'^2}{n_0^2} - 1 \right)}{2\pi n_0} \frac{\lambda}{l} = a;$$

$$\frac{n^2}{n_0^2} = \frac{1 + \frac{n'^2}{n_0^2} - a \pm \sqrt{\left( 1 + \frac{n'^2}{n_0^2} - a \right)^2 - 4 \frac{n'^2}{n_0^2}}}{2}.$$

Bei negativem  $a$ , d. h. bei negativer elliptischer Polarisation erhält man zu jedem Werthe der angenommenen Dicke  $l$  der Oberflächenschicht zwei reelle Werthe ihres Brechungsexponenten  $n$ . Bei positivem  $a$ , d. h. positiver elliptischer Polarisation erhält man dagegen nicht für jede Dicke  $l$ , welche man annehmen will, reelle Werthe von  $n$ . Es muss sein:

$$1 + \frac{n'^2}{n_0^2} - a > \frac{2n'}{n_0}, \text{ d. h. } a < \left( \frac{n'}{n_0} - 1 \right)^2,$$

oder mit Berücksichtigung des Werthes von  $a$ :

$$\frac{l}{\lambda} > \frac{\varepsilon}{2\pi} \cdot \frac{n' + n_0}{n' - n_0}.$$

Man erhält also eine untere Grenze für die Dicke der Oberflächenschicht. Falls man diesen Grenzwert für  $l$  wirklich annimmt, ergibt sich der zugehörige Werth ihres Brechungsexponenten zu:  $n = \sqrt{n' n_0}$ . Für grössere Werthe des  $l$  weicht  $n$  von diesem Werthe um einen positiven oder negativen Betrag ab, aber stets liegt es zwischen  $n_0$  und  $n'$ .

Auch wenn die Oberflächenschicht nicht homogen ist, ist der angegebene Werth eine untere Grenze für die Dicke der Oberflächenschicht. Denn falls der Brechungsexponent derselben an irgend einer Stelle von dem Werthe  $\sqrt{n' n_0}$  abweicht, so ist, um einen Ellipticitätscoefficienten von bestimmter Grösse  $\varepsilon$  zu erzeugen, dazu eine grössere Dicke der Oberflächenschicht erforderlich, als wenn der Brechungsexponent jenen Werth besässe. Die untere Grenze einer homogenen Oberflächenschicht ist also zugleich die untere Grenze einer beliebigen.

Um eine Vorstellung von dem Betrage dieser unteren Grenze zu geben, wie er in praxi erreicht wird, lasse ich

hier eine Berechnung folgen, welche sich auf vier von Jamin<sup>1)</sup> in Luft beobachtete Substanzen bezieht.

Substanz	$\frac{n'}{n_0}$	$\varepsilon$	$\frac{l}{\lambda}$
Diamant . . .	2,434	0,0180	0,0068
Flintglas . . .	1,714	0,0170	0,0103
Quarz . . .	1,530	0,0112	0,0085
Kronglas . . .	1,487	0,0075	0,0061

Diese Dicken der Oberflächenschichten sind so klein, dass die Vernachlässigung der Glieder zweiter Ordnung in der Entwicklung des Ausdrucks  $e^{\frac{i}{\varepsilon} \pi_1 l}$  unbedingt zulässig ist.

Die hier berechneten Werthe für die untere Grenze der Dicke der Oberflächenschicht können natürlich bei anderer Politur der Substanzen andere Werthe erreichen, da sich  $\varepsilon$  damit ändert.

Aus der zweiten der Gleichungen (25) folgt in Verbindung mit (26) und (28):

$$(30) \quad \operatorname{tg} \Delta_d = -\varepsilon \sin \varphi \operatorname{tg}(\varphi - \varphi').$$

Erfolgt die Brechung beim Uebergang aus dem Medium' nach dem Medium<sup>0</sup>, so folgt, da nach (28)  $\varepsilon$  dadurch mit  $-n'/n_0$  multiplicirt wird:

$$(30') \quad \operatorname{tg} \Delta_d' = +\varepsilon \sin \varphi' \cdot \frac{n'}{n_0} \operatorname{tg}(\varphi' - \varphi) = -\varepsilon \sin \varphi \operatorname{tg}(\varphi - \varphi').$$

Es ist also  $\Delta_d = \Delta_d'$ . Auch die Gleichungen (30) und (30') befinden sich noch in Uebereinstimmung mit den Cauchy'schen Formeln.

Die Verzögerung, welche durch Brechung hervorgerufen wird, ist stets sehr klein. Sie erreicht den höchsten Betrag für  $\varphi = \frac{1}{2}\pi$ , nämlich:

$$\operatorname{tg} \Delta_d = -\varepsilon \frac{\sqrt{n'^2 - n_0^2}}{n_0}.$$

Dieser Betrag würde für den von Jamin (cf. oben) beobachteten Diamant den Werth  $2,3^\circ$ , für Kronglas  $1\frac{1}{2}^\circ$  besitzen. Mit guten Instrumenten ist noch eine Verzögerung von  $\frac{1}{1000} \lambda$  entsprechend  $0,36^\circ$  zu constatiren. Der Werth von  $\Delta_d$  fällt sonach im allgemeinen nicht unter die

1) Jamin, l. c. p. 303.

Grenze des Messbaren, immerhin wird aber seine Beobachtung besondere Vorsichtsmaassregeln verlangen, damit die kleine Verzögerung nicht überdeckt wird durch grössere Phasenunterschiede, welche der Anisotropie der brechenden Substanz ihre Entstehung verdanken. Daher sind diese Beobachtungen nur in Flüssigkeiten anzustellen.

Hr. Quincke hat in der That die bei der Brechung stattfindenden Verzögerungen nicht mit genügender Sicherheit und mit den Formeln übereinstimmend finden können; eine nochmalige Prüfung derselben mit möglichst genauen Messungsmethoden wäre also erwünscht.

Bei *totaler Reflexion* im dichteren Medium (es sei  $n' > n_0$ ) ist  $\pi'$  imaginär  $= i\pi_1$ , und nach (23):

$$\varrho_r e^{i\Delta_r} = \frac{\mu^2 - i\pi_0\pi_1}{\mu^2 + i\pi_0\pi_1} (1 + i\delta),$$

wo  $\delta$  reell ist. Durch Trennung der reellen und imaginären Bestandtheile folgt:

$$\varrho_r = 1,$$

d. h. die Amplitude wird durch die Oberflächenschicht mehr beeinflusst. Ferner ist:

$$\Delta_r = \Delta_r^0 + \Delta_r',$$

wo  $\Delta_r^0$  die Phasendifferenz ist, wie sie ohne Oberflächenschicht stattfinden würde, und durch die Formel bestimmt ist:

$$(31) \quad \operatorname{tg} \frac{1}{2} \Delta_r^0 = - \frac{\sqrt{\sin^2 \varphi' - \frac{n_0^2}{n'^2}}}{\sin \varphi' \operatorname{tg} \varphi'} \quad \text{oder:}$$

$$(31') \quad \cos \frac{1}{2} \Delta_r^0 = \frac{\sin \varphi' \operatorname{tg} \varphi'}{\sqrt{\operatorname{tg}^2 \varphi' - \frac{n_0^2}{n'^2}}},$$

wo  $\varphi'$  den Einfallswinkel bedeutet, während  $\Delta_r'$  die durch Vorhandensein der Oberflächenschicht hervorgerufene Correction an  $\Delta_r$  bedeutet, und, da in ihr  $\pi'$  nur quadratisch vorkommt, durch dieselbe Formel (27'') wie bei gewöhnlicher Reflexion ausgedrückt wird, d. h. durch:

$$(32) \quad \operatorname{tg} \Delta_r' = -2\varepsilon \frac{\frac{n'}{n_0} \frac{\sin \varphi' \operatorname{tg} \varphi'}{\operatorname{tg}^2 \varphi' - 1}}{\frac{n_0}{n'^2} \operatorname{tg}^2 \varphi' - 1} = -2\varepsilon \frac{n_0}{n'} \frac{\sin \varphi' \operatorname{tg} \varphi'}{\operatorname{tg}^2 \varphi' - \frac{n_0^2}{n'^2}}.$$

Man erhält aus (31) und (32):

$$(33) \quad \operatorname{tg} \frac{1}{2} \Delta_r = \operatorname{tg} \frac{1}{2} \Delta_r^0 - \varepsilon \frac{n_0}{n'} \frac{1}{\sin \varphi' \operatorname{tg} \varphi'}.$$

Diese Formel differirt von der von Cauchy gegebenen<sup>1)</sup>:

$$\operatorname{tg} \frac{1}{2} \Delta_r = \operatorname{tg} \frac{1}{2} \Delta_r^0 - \varepsilon \cos \varphi'.$$

Diese letztere Formel muss aber nothwendig einen Fehler enthalten, weil sonst  $\Delta_r$  nicht stetig abnehmen würde beim Uebergang von der gewöhnlichen zur totalen Reflexion.

Der Einfluss der Oberflächenschicht ist um so grösser, je kleiner  $\varphi'$  ist; er erreicht also sein Maximum für den Grenzwinkel der Totalreflexion, für welchen ist  $\sin \varphi' = n_0/n'$  und  $\Delta_r^0 = 0$ . In diesem Falle ist:

$$(34) \quad \operatorname{tg} \bar{\Delta}_r' = 2\varepsilon \sqrt{\frac{n'^2}{n_0^2} - 1} = \frac{2\varepsilon}{\operatorname{tg} \varphi'}.$$

$\bar{\Delta}_r'$  ist also doppelt so gross, als der bei der Brechung erreichte grösste Werth  $\bar{\Delta}_d$ . Wenn er also auch bei den meisten Substanzen sehr klein ist, so fällt er doch in die Grenze des mit guten Instrumenten Messbaren. Auch hier müssten die Beobachtungen in Flüssigkeiten angestellt werden, um die Formel zu prüfen.

Den bisherigen Beobachtungen von Jamin über Totalreflexion ist kein Werth für  $\Delta_r'$  zu entnehmen.

Ich wende mich jetzt wieder zu dem allgemeinen Fall des Durchgangs des Lichtes durch eine durchsichtige Platte von der Dicke  $d$ ; die für diesen Fall gültigen Formeln sind in dem System (21) enthalten. Wir wollen sie für die Annahme  $\alpha_0 = \alpha'$  specialisiren, d. h. die Platte befinde sich zwischen zwei gleichen Medien. In diesem Falle ist:

$$(35) \quad \begin{cases} M^p = (p - q)(\pi_0^2 - \pi_1^2), & N^p = p(\pi_0 + \pi_1)^2 - q(\pi_0 - \pi_1)^2, \\ M^s = (p - q)(\alpha_0^2 \pi_0^2 - \alpha_1^2 \pi_1^2), & N^s = p(\alpha_0 \pi_0 + \alpha_1 \pi_1)^2 \\ & \quad - q(\alpha_0 \pi_0 - \alpha_1 \pi_1)^2 \\ a_1^p = a_2^p = p(\pi_0 + \pi_1) + q(\pi_0 - \pi_1), \\ b_1^p = b_2^p = p(\pi_0 + \pi_1) - q(\pi_0 - \pi_1), \\ a_1^s = a_2^s = p(\alpha_0 \pi_0 + \alpha_1 \pi_1) + q(\alpha_0 \pi_0 - \alpha_1 \pi_1), \\ b_1^s = b_2^s = p(\alpha_0 \pi_0 + \alpha_1 \pi_1) - q(\alpha_0 \pi_0 - \alpha_1 \pi_1). \end{cases}$$

$R^s$  verschwindet, falls  $M^s$  zu Null wird. Nach den hier stehenden Formeln ist dies für einen solchen Einfallswinkel

1) cf. Jamin, Ann. de chim. et de phys. (3) 30. p. 263. 1850.

der Fall, für welchen ist  $\alpha_0 \pi_0 = \alpha_1 \pi_1$ . Aus den Formeln (22) folgt, dass hierdurch der Polarisationswinkel des Mediums 1 gegen das Medium 0 defint ist. Man kann also durch Beobachtung des Polarisationswinkels auch im Falle, dass Oberflächenschichten vorhanden sind, den Brechungs-exponenten einer Platte, welche sich zwischen zwei gleichen Medien befindet, ebenso bestimmen, als wenn an der zweiten Plattenseite keine Reflexion eintrete.

Die reflectirten und gebrochenen Lichtcomponenten nehmen sehr verschiedene Werthe je nach der Grösse der Dicke  $d$  an. Wir setzen voraus, es sei  $\pi_1$  reell, d. h. es trete keine Totalreflexion an der Platte ein. Es sind dann vier typische Fälle zu unterscheiden.

Da ist:

$$\frac{\pi_1 d}{\tau} = 2\pi \cos \varphi_1 n_1 \frac{d}{\lambda},$$

wo  $\varphi_1$  den Brechungswinkel bedeutet, so sind diese vier Fälle:

$$I \cos \varphi_1 n_1 \frac{d}{\lambda} = h, \quad p = 1, \quad q = 1,$$

$$II \cos \varphi_1 n_1 \frac{d}{\lambda} = \frac{4h+1}{4}, \quad p = i, \quad q = -i,$$

$$III \cos \varphi_1 n_1 \frac{d}{\lambda} = \frac{2h+1}{2}, \quad p = -1, \quad q = -1,$$

$$IV \cos \varphi_1 n_1 \frac{d}{\lambda} = \frac{4h+3}{4}, \quad p = -i, \quad q = +i.$$

Hierin bezeichnet  $h$  eine ganze Zahl. Setzen wir voraus, dass auch die beiden Oberflächenschichten der Platte gleich sind, und führen wir wieder die Bezeichnungen (21') ein, so ist nach den Formeln (21), wenn man die auf die vier Fälle sich beziehenden Werthe durch untere Indices  $I, II, III, IV$  bezeichnet:

$$(36) \quad \begin{cases} R_I^s = R_{III}^s = E^s \frac{i \alpha_0^2 \pi_0^2 A^s - B^s}{\tau 2 \alpha_0 \pi_0}, \\ R_I^p = R_{III}^p = E^p \frac{i \pi_0^2 A^p - B^p}{\tau 2 \pi_0}, \\ D_I^s = -D_{III}^s = E^s e^{\frac{i}{\tau} \pi_0 D} \left( 1 - \frac{i \alpha_0^2 \pi_0^2 A^s + B^s}{\tau 2 \alpha_0 \pi_0} \right), \\ D_I^p = -D_{III}^p = E^p e^{\frac{i}{\tau} \pi_0 D} \left( 1 - \frac{i \pi_0^2 A^p + B^p}{\tau 2 \pi_0} \right), \end{cases}$$



$$(36) \begin{cases} R_{II}^s = R_{IV}^s = E^s \frac{\alpha_0^2 \pi_0^2 - \alpha_1^2 \pi_1^2}{\alpha_0^2 \pi_0^2 + \alpha_1^2 \pi_1^2} \left\{ 1 - \frac{i}{\tau} \frac{\alpha_0 \pi_0}{\alpha_0^2 \pi_0^2 + \alpha_1^2 \pi_1^2} (\alpha_1^2 \pi_1^2 A^s + B^s) \right\}, \\ R_{II}^p = R_{IV}^p = E^p \frac{\pi_0^2 - \pi_1^2}{\pi_0^2 + \pi_1^2} \left\{ 1 - \frac{i}{\tau} \frac{\pi_0}{\pi_0^2 + \pi_1^2} (\pi_1^2 A^p + B^p) \right\}, \\ D_{II}^s = -D_{IV}^s = -2i E^s e^{\frac{i}{\tau} \pi_0 D} \frac{\alpha_0 \pi_0 \alpha_1 \pi_1}{\alpha_0^2 \pi_0^2 + \alpha_1^2 \pi_1^2} \left\{ 1 - \frac{i}{\tau} \frac{\alpha_0 \pi_0}{\alpha_0^2 \pi_0^2 + \alpha_1^2 \pi_1^2} (\alpha_1^2 \pi_1^2 A^s + B^s) \right\}, \\ D_{II}^p = -D_{IV}^p = -2i E^p e^{\frac{i}{\tau} \pi_0 D} \frac{\pi_0 \pi_1}{\pi_0^2 + \pi_1^2} \left\{ 1 - \frac{i}{\tau} \frac{\pi_0}{\pi_0^2 + \pi_1^2} (\pi_1^2 A^p + B^p) \right\}. \end{cases}$$

Hierin bezeichnet  $D$  die Gesamtdicke der Platte und der beiden Oberflächenschichten, d. h. es ist:

$$D = A^p + d.$$

Diejenigen der Formeln (36), welche sich auf den Fall  $I$  und  $III$  beziehen, würden ungeändert bleiben, falls man die Voraussetzung, dass beide Oberflächenschichten gleich wären, fallen liesse. Dagegen würden die auf die Fälle  $II$  und  $IV$  bezüglichen Formeln sich dadurch ändern. Aus den Formeln (56) folgt, dass im Falle  $I$  und  $III$  kein Licht reflectirt würde, falls keine Oberflächenschicht vorhanden wäre. Haben wir also eine schwach keilförmige Platte, z. B. ein Newton'sches Farbglass, so beziehen sich die Formeln mit dem Index  $I$  und  $III$  auf diejenigen Stellen, welche im reflectirten Lichte schwarz sind, die Formeln  $II$  und  $IV$  auf die hellsten Stellen des Keils. Ganz streng werden allerdings die dunkelsten Stellen des Keils an einer ein wenig von den durch die Formel:

$$\cos \varphi_1 n_1 \frac{d}{\lambda} = h, \quad \frac{2h+1}{2}$$

definierten Stellen abweichen, indess ist diese Abweichung unmerklich, wenn die Quadrate der in den Formeln (36) gegebenen Werthe für  $R_I^s$  und  $R_I^p$  gegen 1 zu vernachlässigen sind.

Man erhält aus den Formeln (36):

$$(37) \begin{cases} \frac{R_I^s}{R_I^p} = \frac{R_{III}^s}{R_{III}^p} = \frac{E^s}{E^p} \left\{ \int \frac{\alpha - \alpha_0}{\alpha} (u^2 (\alpha + \alpha_0) - 1) dl : \int \frac{\alpha - \alpha_0}{\alpha} dl \right\}, \\ \frac{D_I^s}{D_I^p} = \frac{D_{III}^s}{D_{III}^p} = \frac{E^s}{E^p} \left\{ 1 + \frac{i}{2\tau} \frac{\mu^2}{\alpha_0 \pi_0} \int \frac{(\alpha - \alpha_0)^2}{\alpha} dl \right\}, \end{cases}$$

$$(37) \quad \begin{cases} \frac{R_{II}^s}{R_{II}^p} = \frac{R_{IV}^s}{R_{IV}^p} = \frac{\alpha_0^2 \pi_0^2 - \alpha_1^2 \pi_1^2}{\alpha_0^2 \pi_0^2 + \alpha_1^2 \pi_1^2} \cdot \frac{\pi_0^2 + \pi_1^2}{\pi_0^2 - \pi_1^2} \left\{ 1 - \frac{i}{\tau} \pi_0 c \right\}, \\ \frac{D_{II}^s}{D_{II}^p} = \frac{D_{IV}^s}{D_{IV}^p} = \frac{\alpha_0 \pi_0 \alpha_1 \pi_1}{\alpha_0^2 \pi_0^2 + \alpha_1^2 \pi_1^2} \left\{ 1 - \frac{i}{\tau} \pi_0 c \right\}, \end{cases}$$

wo  $c$  eine Abkürzung ist für:

$$c = \alpha_0 \frac{\alpha_1^2 \pi_1^2 A^s + B^s}{\alpha_0^2 \pi_0^2 + \alpha_1^2 \pi_1^2} - \frac{\pi_1^2 A^p + B^p}{\pi_0^2 + \pi_1^2}.$$

Hieraus ergibt sich, dass das an den dunklen Stellen reflectirte Licht trotz Vorhandensein der Oberflächenschichten geradlinig polarisirt ist, falls es das einfallende Licht ist. Es existirt ein gewisser Einfallswinkel  $\varphi_0$ , für welchen  $R_I^s = R_{III}^s$  verschwindet, und welcher durch die Formel erhalten wird:

$$(38) \quad \frac{\sin^2 \varphi_0}{\alpha_0} = \int \frac{\alpha - \alpha_0}{\alpha} dl : \int \frac{\alpha^3 - \alpha_0^3}{\alpha} dl.$$

Nimmt man die Oberflächenschicht als homogen vom Brechungsexponenten  $n = 1/\sqrt{\alpha}$  an, so folgt aus (38):

$$(39) \quad \operatorname{tg} \varphi_0 = \frac{n}{n_0}.$$

Durch Beobachtung des Polarisationswinkels der dunklen Stellen eines Keils erhält man daher einen Werth für den Brechungsexponenten der Oberflächenschicht, diese als homogen vorausgesetzt. Die Dicke derselben erhält man dann durch Benutzung des bei gewöhnlicher Reflexion sich ergebenden Ellipticitätscoefficienten.

Aus den Formeln (37) folgt ferner, dass das an den hellen Stellen des Keils reflectirte Licht, sowie das durchgelassene Licht, letzteres an allen Stellen des Keils, elliptisch polarisirt wird. Die Ellipticität erreicht aber nie hohe Beträge, da die mit  $i$  behafteten Grössen nicht Ausdrücke im Nenner enthalten, welche für gewisse Einfallswinkel Null werden, wie es bei der gewöhnlichen Reflexion der Fall ist. Eine mit Oberflächenschichten behaftete Platte zeigt also nie so starke elliptische Reflexion, als wenn das Licht nur an einer Seite der Platte reflectirt würde. Dies Resultat ist plausibel, da, wie wir früher p. 143 sahen, der Sinn der elliptischen Reflexion an der Hinterfläche der Platte demjenigen derselben an der Vorderfläche entgegengesetzt ist.

Der Polarisationswinkel der hellen Stellen ist definirt durch

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{n_1}{n_0},$$

er ist also derselbe, als wenn die zweite Grenze der Platte nicht vorhanden wäre. Der hier betrachtete Fall unterscheidet sich aber von dem supponirten dadurch, dass hier  $R''$  trotz der Oberflächenschichten streng verschwindet, während dies bei gewöhnlicher Reflexion nicht der Fall ist.

Ein specielles Beispiel des Falles *I* ist der, dass  $d = 0$  ist, d. h. zwischen zwei Medien von gleichen Brechungsexponenten sich eine Schicht befindet, deren Dicke im Vergleich zur Wellenlänge klein ist. In diesem Falle hat Lord Rayleigh<sup>1)</sup> Lichtreflexion beobachten können, jedoch sind keine quantitativen Messungen angestellt, um sie mit der durch die ersten Formeln der Systeme (36) und (37) gegebenen Theorie der Erscheinung vergleichen zu können.

Man würde den Einfluss, welchen die Oberflächenschichten auf das an einer durchsichtigen Platte reflectirte oder durch sie hindurchgehende Licht in dem Falle besitzen, dass an ihr, falls sie dick genug ist, Totalreflexion eintritt, berechnen können, wenn man in den allgemeinen Formeln (21)  $\pi_1$  imaginär annimmt. Ich gehe auf diesen Fall hier nicht ein, sondern wende mich zur *Theorie der Eigenschaften dünner Metallplatten*.

In den Formeln (21) muss jetzt  $\alpha_1$  und  $\pi_1$  complex angenommen werden, während  $\alpha_0$  und  $\alpha'$  reell sein sollen, d. h. die angrenzenden Medien sollen durchsichtig sein. Ueber die Durchsichtigkeit der Oberflächenschichten sollen keinerlei Voraussetzungen gemacht werden.

Um die Formeln nicht zu sehr zu compliciren, behandle ich nur einen speciellen Fall, nämlich den, dass die Metallplatte so dick ist, dass sie in ihrer doppelten Dicke als undurchsichtig anzunehmen ist. Da in gewisser Annäherung  $\pi_1 = n(1 - i\kappa)$  ist, falls  $n$  den Brechungsexponent der Metallplatte gegen den leeren Raum,  $\kappa$  ihren Absorptionsindex bezeichnet, so ist der gemachten Annahme zu Folge von den

1) Lord Rayleigh, Report of the Brit. Assoc. 1887. p. 585. 1887.

in (21) definirten Grössen  $p$  und  $q$  die letztere gegen die erstere zu vernachlässigen.

Wir wollen ferner annehmen, dass  $\alpha_0 = \alpha'$  sei, ein Fall, welchen man bei einer auf Glas niedergeschlagenen Metallschicht dadurch realisiren kann, dass man an das Metall eine Glasplatte von gleichem Brechungsexponenten andrückt, oder dadurch, dass man in einer Flüssigkeit vom Brechungsexponenten der Glasplatte beobachtet. Dagegen können die Oberflächenschichten zu beiden Seiten des Metalles (wir wollen die Seiten 1 und 2 nennen) verschieden sein.

Es ist nach (21):

$$\begin{aligned} M^p &= p(\pi_0^2 - \pi_1^2), & N^p &= p(\pi_0 + \pi_1)^2, \\ M^s &= p(\alpha_0^2 \pi_0^2 - \alpha_1^2 \pi_1^2), & N^s &= p(\alpha_0 \pi_0 + \alpha_1 \pi_1)^2, \\ a_1^p &= b_1^p = a_2^p = b_2^p = p(\pi_0 + \pi_1), \\ a_1^s &= b_1^s = a_2^s = b_2^s = p(\alpha_0 \pi_0 + \alpha_1 \pi_1). \end{aligned}$$

Drückt man durch untere Indices 1 und 2 an R und D aus, ob das Licht an der Seite 1 oder 2 des Metalles reflectirt wird, so folgt aus (21):

$$\begin{aligned} (39) \quad \left\{ \begin{aligned} R_1^s &= E^s \frac{\alpha_0 \pi_0 - \alpha_1 \pi_1}{\alpha_0 \pi_0 + \alpha_1 \pi_1} \left\{ 1 + \frac{2i}{\tau} \frac{\alpha_0 \pi_0}{\alpha_0^2 \pi_0^2 - \alpha_1^2 \pi_1^2} (\alpha_1^2 \pi_1^2 A_1^s - B_1^s) \right\}, \\ R_1^p &= E^p \frac{\pi_0 - \pi_1}{\pi_0 + \pi_1} \left\{ 1 + \frac{2i}{\tau} \frac{\pi_0}{\pi_0^2 - \pi_1^2} (\pi_1^2 A_1^p - B_1^p) \right\}, \\ R_2^s &= E^s \frac{\alpha_0 \pi_0 - \alpha_1 \pi_1}{\alpha_0 \pi_0 + \alpha_1 \pi_1} \left\{ 1 + \frac{2i}{\tau} \frac{\alpha_0 \pi_0}{\alpha_0^2 \pi_0^2 - \alpha_1^2 \pi_1^2} (\alpha_1^2 \pi_1^2 A_2^s - B_2^s) \right\}, \\ R_2^p &= E^p \frac{\pi_0 - \pi_1}{\pi_0 + \pi_1} \left\{ 1 + \frac{2i}{\tau} \frac{\pi_0}{\pi_0^2 - \pi_1^2} (\pi_1^2 A_2^p - B_2^p) \right\}, \\ D^s &= 4 E^s e^{+\frac{i}{\tau}(\pi_0 D - \pi_1 d)} \frac{\alpha_0 \pi_0 \alpha_1 \pi_1}{(\alpha_0 \pi_0 + \alpha_1 \pi_1)^2} \left\{ 1 - \frac{i}{\tau} \frac{\alpha_0 \pi_0 \alpha_1 \pi_1 (A_1^s + A_2^s) + B_1^s + B_2^s}{\alpha_0 \pi_0 + \alpha_1 \pi_1} \right\}, \\ D^p &= 4 E^p e^{+\frac{i}{\tau}(\pi_0 D - \pi_1 d)} \frac{\pi_0 \pi_1}{(\pi_0 + \pi_1)^2} \left\{ 1 - \frac{i}{\tau} \frac{\pi_0 \pi_1 (A_1^p + A_2^p) + B_1^p + B_2^p}{\pi_0 + \pi_1} \right\}. \end{aligned} \right. \end{aligned}$$

Hierin bezeichnet gerade wie oben p. 149  $D = A_1^p + A_2^p + d$  die Gesamtdicke der zwischen den Grenzmedien enthaltenen Schichten.

Setzt man:

$$(40) \quad \frac{1}{\tau} \int \frac{(\alpha_1 - \alpha)(\alpha_0 - \alpha)}{\alpha} dl_1 = C_1, \quad \frac{1}{\tau} \int \frac{(\alpha_1 - \alpha)(\alpha_0 - \alpha)}{\alpha} dl_2 = C_2,$$

so erhält man für  $E^s/E^p = 1$  aus (39):

$$(41) \begin{cases} \frac{R_1^s}{R_1^p} = \frac{\alpha_0 \pi_0 - \alpha_1 \pi_1}{\alpha_0 \pi_0 + \alpha_1 \pi_1} \cdot \frac{\pi_0 + \pi_1}{\pi_0 - \pi_1} \left( 1 + 2i \frac{\alpha_0 \pi_0 \mu^2}{\alpha_0^2 \pi_0^2 - \alpha_1^2 \pi_1^2} C_1 \right), \\ \frac{R_2^s}{R_2^p} = \frac{\alpha_0 \pi_0 - \alpha_1 \pi_1}{\alpha_0 \pi_0 + \alpha_1 \pi_1} \cdot \frac{\pi_0 + \pi_1}{\pi_0 - \pi_1} \left( 1 + 2i \frac{\alpha_0 \pi_0 \mu^2}{\alpha_0^2 \pi_0^2 - \alpha_1^2 \pi_1^2} C_2 \right), \\ \frac{D^s}{D^p} = \frac{\alpha_0 \alpha_1 (\pi_0 + \pi_1)^2}{(\alpha_0 \pi_0 + \alpha_1 \pi_1)^2} \left\{ 1 + i \frac{\mu^2}{\alpha_0 \pi_0 + \alpha_1 \pi_1} (C_1 + C_2) \right\}. \end{cases}$$

Setzt man:

$$\rho_r e^{i\Delta_r} = \frac{R^s}{R^p} = \sqrt{\frac{R_1^s}{R_1^p} \cdot \frac{R_2^s}{R_2^p}},$$

d. h. nimmt man für  $\rho_r$  das geometrische Mittel aus den für beide Metallseiten erhaltenen Amplitudenverhältnissen, für  $\Delta_r$  das arithmetische Mittel für die an beiden Seiten gefundenen Phasendifferenzen, so ist:

$$(42) \frac{R^s}{R^p} = \frac{\alpha_0 \pi_0 - \alpha_1 \pi_1}{\alpha_0 \pi_0 + \alpha_1 \pi_1} \cdot \frac{\pi_0 + \pi_1}{\pi_0 - \pi_1} \left\{ 1 + i \frac{\alpha_0 \pi_0 \mu^2}{\alpha_0^2 \pi_0^2 - \alpha_1^2 \pi_1^2} (C_1 + C_2) \right\}.$$

Durch Division der letzten der Gleichungen (41) durch

(42) folgt:

$$(43) \frac{D^s}{D^p} \cdot \frac{R^p}{R^s} = \frac{\alpha_0 \alpha_1 (\pi_0^2 - \pi_1^2)}{\alpha_0^2 \pi_0^2 - \alpha_1^2 \pi_1^2} \left\{ 1 - i \frac{\alpha_1 \pi_1 \mu^2}{\alpha_0^2 \pi_0^2 - \alpha_1^2 \pi_1^2} (C_1 + C_2) \right\}.$$

Setzt man:

$$\frac{R^s}{R^p} = r, \quad \frac{D^s}{D^p} \cdot \frac{R^p}{R^s} = d,$$

so folgt aus (42) und (43):

$$(44) \begin{cases} \frac{1+r}{1-r} = \frac{\mu^2}{\pi_0 \pi_1} \left( 1 - \frac{i}{2} \frac{C_1 + C_2}{\pi_1 \alpha_1 (\alpha_0 - \alpha_1)} \right), \\ \frac{1+d}{1-d} = - \frac{\mu^2 (\alpha_0 + \alpha_1)}{\alpha_0 \pi_0^2 + \alpha_1 \pi_1^2} \left( 1 - 2i \frac{\alpha_1 \pi_1 (C_1 + C_2)}{(\alpha_0^2 - \alpha_1^2) (\alpha_0 \pi_0^2 - \alpha_1 \pi_1^2)} \right). \end{cases}$$

Es ist nun bei sämtlichen Metallen der Modul der complexen Grösse  $\alpha_1$  so klein, dass der Ausdruck  $(\alpha_1/\alpha_0)^2$  gegen 1 vernachlässigt werden kann. Man kann also setzen:

$$\pi_1 = \frac{1}{\sqrt{\alpha_1}} \left( 1 - \frac{1}{2} \frac{\alpha_1}{\alpha_0} \sin^2 \varphi \right).$$

In den mit  $(C_1 + C_2)$  behafteten Gliedern kann auch  $\alpha_1/\alpha_0$  gegen 1 vernachlässigt werden. Man erhält so aus (44) unter Benutzung der Abkürzung:

$$\frac{1}{2} i \frac{C_1 + C_2}{\alpha_0 \sqrt{\alpha_0}} = C,$$

$$(45) \quad \frac{1}{\sin \varphi \operatorname{tg} \varphi} \cdot \frac{1+r}{1-r} = \sqrt{\frac{\alpha_1}{\alpha_0}} \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{\alpha_1}{\alpha_0} \sin^2 \varphi \right) - C,$$

$$(46) \quad - \frac{1 + \cos^2 \varphi}{\sin^2 \varphi} \cdot \frac{1+d}{1-d} = 1 + \frac{\alpha_1}{\alpha_0} \frac{1}{1 + \cos^2 \varphi} - \sqrt{\frac{\alpha_1}{\alpha_0}} \frac{4}{1 + \cos^2 \varphi} C.$$

Die linken Seiten dieser Gleichungen enthalten Grössen, welche durch Beobachtung bestimmt werden können. Man kann daher  $\alpha_1$  und  $C$  bestimmen, d. h. man kann die Wirkung der ganz beliebigen Oberflächenschichten eliminiren und die wirklichen Constanten des Metalles bestimmen, d. h. diejenigen Constanten, welche dasselbe in einer solchen Entfernung von seinen Grenzflächen besitzt, in welcher dasselbe homogen ist.

Zu dem Zweck ist so zu verfahren, dass aus der Gl. (45) zunächst ein angenäherter Werth von  $\sqrt{\alpha_1/\alpha_0}$  zu berechnen ist, indem man  $C$  fortlässt. Es ist dies zulässig, denn man kann durch Reflexionsbeobachtungen allein angenähert richtige Werthe der Metallconstanten erhalten, auch wenn auf die Reinheit des Metallspiegels nicht die grösste Sorgfalt verwendet wird.  $C$  muss also von höherer Ordnung klein sein, als  $\sqrt{\alpha_1/\alpha_0}$ . Mit diesem angenäherten Werthe von  $\sqrt{\alpha_1}$  kann man dann aus (46)  $C$  berechnen<sup>1)</sup>, und dieses  $C$  schliesslich in (45) wiederum zur genauen Berechnung von  $\sqrt{\alpha_1}$  verwerthen.

Ich bemerke, dass die linken Seiten der Gleichungen (45) und (46) die direct beobachteten Grössen (Azimuth und Verzögerung) in eine für logarithmisches Rechnen bequeme Form zu bringen erlauben, wie ich sie in früheren Arbeiten mehrfach angewendet habe.

Die experimentelle Anwendung der beiden letzten Formeln hat ein erhebliches Interesse. Ich habe früher<sup>2)</sup> eine

1) Es ist zu bemerken, dass  $C$  complex sein kann, die Gleichungen (45) und (46) repräsentiren vier.

2) P. Drude, Wied. Ann. 39. p. 481. 1890.

Oberflächenschicht der Metallspiegel durch besondere Herstellungsweise zu vermeiden gesucht. Die hier entwickelten Formeln würden eine Beantwortung der Frage ergeben, ob die nach der Reflexionsmethode berechneten Constanten die wahren, d. h. die dem homogenen Innern zukommenden sind, oder ob auch bei dem dort angegebenen Reinigungsverfahren eine natürliche Oberflächenschicht des Metalls von einer solchen Dicke zurückbleibt, dass sie auf die Erscheinungen der Reflexion Einfluss behält.

Ich habe bis jetzt noch keine Versuche anstellen können, welche die Anwendung der beiden letzten Gleichungen erlauben, da es mir an genügend guten Metallschichten fehlte, hoffe aber, dieses nachholen zu können. Die bisher angestellten Messungen an durchsichtigen Metallschichten lassen die Anwendung der letzten Gleichungen nicht zu, weil die in Luft angestellten Beobachtungen, für welche also  $\alpha_0 = \alpha'$  ist, nicht genügend genau sind.

Ich bemerke, dass, falls man  $\alpha'$  von  $\alpha_0$  verschieden annähme, man zwar auch noch Formeln aufstellen könnte, welche die Wirkung der Oberflächenschicht zu eliminiren gestatten, indes sind sie von weit complicirterem Bau und zur practischen Berechnung nicht so brauchbar, als die hier gegebenen Formeln.

Die Beobachtungen über das durch das Metall hindurchgehende Licht werden in den Formeln (46) nur dazu verwendet, die Grösse  $C$ , d. h. die Wirkung der Oberflächenschichten zu berechnen. Zur Constantenberechnung selbst kann man dieselben nicht so gut verwerthen, wie die Beobachtungen über das reflectirte Licht.

Immerhin bietet das Verhalten von Metallplatten im durchgehenden Lichte an sich ein Interesse, da dasselbe wesentlich von dem durchsichtiger Platten verschieden ist. Hr. Voigt<sup>1)</sup> hat früher gezeigt, dass die Erscheinungen durch die von ihm gegebenen Formeln dargestellt werden. Dasselbe leisten natürlich die hier gegebenen Formeln, da sie bei Fehlen der Oberflächenschicht zu denselben Resultaten führen. Durch die Anwendung complexer Grössen lassen

1) W. Voigt, Wied. Ann. 25. p. 25. 1885.

sich einige allgemeine Sätze ohne Anwendung von Rechnung ziehen, und durch Benutzung der zuletzt gemachten Vernachlässigung von  $\alpha_1^2$  gegen 1 erhält man zur Rechnung sehr bequeme Formeln, welche, wie ich mich überzeugt habe, die von Quincke gemachten Beobachtungen und solche, die ich neuerdings angestellt habe, gut darstellen. Ich hoffe, an einer anderen Stelle die nähere Ausführung dazu geben zu können.

Ich fasse hier noch einmal kurz die Hauptergebnisse des Vorigen zusammen.

#### Resultate.

1) In den Ausdrücken für die absoluten Amplitudenverhältnisse und Phasendifferenzen des an durchsichtigen Körpern reflectirten und des durch sie hindurchgehenden Lichtes treten drei von der Constitution der Oberflächenschicht der Grenze abhängende Constanten auf, in den Cauchy'schen Formeln dagegen nur eine der Grenze eigenthümliche Constante.

2) In den Ausdrücken für die relativen Amplitudenverhältnisse und Phasendifferenzen tritt sowohl bei gewöhnlicher, als totaler Reflexion und bei Brechung nur eine von der Natur der Oberflächenschicht abhängende Constante auf. Für Brechung und gewöhnliche Reflexion sind die Formeln identisch mit den Cauchy'schen.

3) Bei positiver elliptischer Reflexion einer durchsichtigen Substanz lässt sich eine untere Grenze für die Dicke ihrer Oberflächenschicht angeben.

4) Eine mit Oberflächenschichten behaftete Platte, welche sich zwischen zwei Medien mit gleichem Brechungsexponenten befindet, zeigt stets kleine Ellipticität des reflectirten Lichtes. Ist die Platte schwach keilförmig, so verhalten sich die im reflectirten Lichte hellen Stellen verschieden von den dunkeln. Erstere besitzen den normalen Polarisationswinkel, letztere einen davon abweichenden, aus welchem man einen Schluss auf den Brechungsexponenten der Oberflächenschicht machen kann, falls man letztere als homogen annimmt.

An den dunkeln Stellen ist das reflectirte Licht linear



polarisirt, das durchgelassene elliptisch, an den hellen Stellen ist sowohl das reflectirte, wie das durchgelassene Licht elliptisch polarisirt. Die Intensität des senkrecht zur Einfallsebene polarisirten reflectirten Lichtes verschwindet streng unter dem normalen Polarisationswinkel.

5) Aus Beobachtungen über das durch eine Metallplatte hindurchgehende Licht lassen sich in Verbindung mit den über das reflectirte Licht angestellten die wahren optischen Constanten des Metalls berechnen, d. h. diejenigen Constanten, welche das Metall in einer solchen Entfernung von seiner Oberfläche besitzt, in welcher die optische Natur des Metalls constant ist.

Göttingen, Januar 1891.

VII. *Ueber die Grösse der Wirkungssphäre der  
Molecularkräfte und die Constitution von Lamel-  
len der Plateau'schen Glycerin-Seifen-Lösung;  
von P. Drude.*

(Im Auszuge mitgetheilt in den Gött. Nachr. Nr. 14. 1890.)

Die Untersuchung dünner Flüssigkeitslamellen bietet von zwei Gesichtspunkten aus gewisses physikalisches Interesse, insofern als dieselbe

1) zur Beantwortung der Frage dienen kann, an welche Bedingungen das Zustandekommen einer dünnen Lamelle geknüpft ist;

2) einen Beitrag zu der Vorstellung von der Grösse der Wirkungssphäre der Molecularkräfte liefern kann.

Hinsichtlich des ersten Punktes geht bekanntlich die Plateau'sche Ansicht dahin<sup>1)</sup>, dass eine Flüssigkeit dann im Stande ist, dauerhafte Lamellen zu bilden, wenn sich eine geringe Oberflächenspannung verknüpft mit einer grossen Zähigkeit der Oberfläche. Versuche von Plateau und Oberbeck<sup>2)</sup> scheinen bei mehreren Flüssigkeiten (darunter auch Glycerin und Wasser) eine Zunahme der Zähigkeit vom Inneren zur Oberfläche nachzuweisen. Wenn nun auch die Erklärung der dort beobachteten Erscheinungen nach neueren Versuchen von Lord Rayleigh<sup>3)</sup> in der Verunreinigung der betreffenden Flüssigkeiten durch eine Oberflächenschicht von geringerer Oberflächenspannung zu suchen ist, so folgt jedenfalls nach beiden Ansichten, dass jene Flüssigkeiten nicht homogen sind, sondern eine Oberflächenschicht besitzen, die vom Inneren hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften, vielleicht auch hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung abweicht.

Die Ansicht, dass eine Seifenlösung mit einer Oberflächenschicht bedeckt sei, welche zu ihrer Bildung eine end-

1) Plateau, *Statique des Liquides*.

2) A. Oberbeck, *Wied. Ann.* **11.** p. 634. 1887.

3) Lord Rayleigh, *Proc. Roy. Soc.* **48.** p. 127. 1890.

liche Zeit nöthig hat, hat eine Stütze durch Versuche von Dupré<sup>1)</sup> und Lord Rayleigh<sup>2)</sup> gefunden, welche constatirten, dass die Oberflächenspannung von Seifenlösungen, nach der Methode der Wellenlängenmessung eines frisch sich aus dem Innern der Lösung gebildeten capillaren Strahles gemessen, ungefähr der des reinen Wassers gleich ist, während sie nach den gewöhnlichen statischen Methoden viel kleiner ausfällt.

Um gewisse Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Grösse der Wirkungssphäre der Molecularkräfte zu gewinnen, hat man die Flüssigkeitslamellen auf Grund folgender Ueberlegungen benutzt:

Falls die Dicke einer Flüssigkeitsschicht kleiner wird, als der doppelte Radius der Wirkungssphäre, so muss ihre Oberflächenspannung abnehmen. Infolge hiervon würde die Lamelle an einer solchen Stelle, deren Dicke unterhalb jener Grösse liegt, durch Wirkung der Nachbarstellen mit grösserer Oberflächenspannung noch weiter verdünnt werden, d. h. die Lamelle wäre in instabilem Gleichgewicht und würde platzen. Aus der geringsten möglichen Dicke einer Seifenlamelle hat man daher eine obere Grenze für den Radius der Wirkungssphäre der Molecularkräfte abgeleitet, Plateau bestimmt sie so zu  $59 \cdot 10^{-6}$  mm, indem die kleinste beobachtete Dicke bei Seifenlamellen  $118 \cdot 10^{-6}$  mm war.

In neuerer Zeit hat Hr. Sohncke<sup>3)</sup> eine untere Grenze für den genannten Radius aus Versuchen über die Ausbreitung von Oeltropfen auf Wasser abgeleitet, wobei man von der Ansicht ausgehen muss, dass das Zerplatzen des Tropfens wirklich erst dann stattfindet, wenn die Dicke oder die doppelte Dicke die Grösse jenes Radius erreicht. Die gewonnenen Zahlen schliessen sich nahe an die Plateau'sche obere Grenze an.

Mit diesen Werthen stimmen überraschend gut die von Hrn. Quincke<sup>4)</sup> gegebenen Zahlen über die Grösse der Wirkungssphäre in Metallen, welche aus Beobachtungen

1) Dupré, *Theorie mecanique de la chaleur*. § 161.

2) Lord Rayleigh, *Proc. Roy. Soc.* 28. März 1890.

1) L. Sohncke, *Wied. Ann.* 40. p. 345. 1890.

2) Q. Quincke, *Pogg. Ann.* 137. p. 402. 1869.

des Randwinkels von Flüssigkeiten an Metallkeilen abgeleitet sind.

Wenn man der Vorstellung beipflichtet, dass die Wirkungssphäre der Molecularkräfte ungefähr unabhängig von der Substanz und besonderen Art der physikalischen Erscheinung, bei der sie in Wirksamkeit treten, ist, eine Vorstellung, welche die eben angeführten Versuche zu einer plausiblen machen können, so widersprechen ihr wieder Versuche von Hrn. Oberbeck<sup>1)</sup>, welche aus dem Verhalten der electrischen Potentialdifferenz zweier Metalle die Wirkungssphäre zu nur  $1-2 \cdot 10^{-6}$  mm angibt. Auch konnten die Herren Warburg und Ihmori<sup>2)</sup> Spuren von molecularer Attraction des Wassers an Glas noch nicht in einer Entfernung von  $2 \cdot 10^{-6}$  mm nachweisen.

Ferner lehren neuere Versuche der Herren Röntgen<sup>3)</sup> und Lord Rayleigh<sup>4)</sup>, dass sich Fettschichten auf reinem Wasser bis zu einer weit geringeren Dicke (etwas unter  $2 \cdot 10^{-6}$  mm) ausbreiten, als wie die oben citirten Sohnecke'schen Versuche ergeben.

Schliesslich können auch die Plateau'schen Zahlen hinsichtlich der geringstmöglichen Dicke von Seifenlamellen noch weit verkleinert werden. Unter geeigneten Versuchsbedingungen zeigen nämlich Seifenlamellen schwarze Flecke, deren Dicke weit unter  $118 \cdot 10^{-6}$  mm liegen muss. — Ich habe gefunden, dass sie sich am besten ausbilden als horizontale Lamellen an verticalen Glaswänden. Ich habe so kreisrunde Flecke von 5 cm Durchmesser erhalten. Noch grössere erhält man in einer verschlossenen Flasche, welche die Lösung enthält und in welcher durch Schütteln Lamellen gebildet werden.

Eigenthümlich ist das scharfe Absetzen des schwarzen Theiles gegenüber dem farbigen, was auf einen plötzlichen Sprung in der Dicke hindeutet.

Auf die mir denkbare Erklärung dieses Verhaltens will ich nachher eingehen.

1) A. Oberbeck, Wied. Ann. **31**. p. 337. 1887.

2) E. Warburg u. T. Ihmori, Wied. Ann. **27**. p. 481. 1886.

3) W. C. Röntgen, Wied. Ann. **41**. p. 321. 1890.

4) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **28**. März 1890.

Die Dicke dieser schwarzen Flecke ist von den Herren Reinold und Rücker<sup>1)</sup> aus der Beobachtung des electricischen Leitungswiderstandes zu  $12 \cdot 10^{-6}$  mm bestimmt.

Hiernach müsste man, auf Grund der Ueberlegung, dass bei einer Lamelle die kleinste mögliche Dicke die doppelte obere Grenze der Wirkungssphäre ihrer Molecularkräfte sein muss, weil sie sonst unstabil wird, letztere zu  $6 \cdot 10^{-6}$  mm annehmen, also bedeutend kleiner als die oben angeführten Zahlen.

Am besten kann man die Frage, ob die Molecularkräfte noch auf eine Distanz wirken, welche gleich der halben Dicke der schwarzen Flecke ist, beantworten, wenn man die Oberflächenspannung der schwarzen Flecke direct vergleicht mit der der farbigen Theile.

Schon vor etlichen Jahren glaubte Hr. Lüttge<sup>2)</sup> einen Unterschied in der Oberflächenspannung verschieden dicker Seifenlamellen constatirt zu haben. Durch Messung der Dimensionen von Seifencalotten, die an den beiden Enden ein und desselben Rohres angebracht waren, erhielt er das Resultat, dass an der früher gebildeten, d. h. dünneren Lamelle der Krümmungsradius, d. h. auch die Oberflächenspannung grösser sei, als an einer dickeren Lamelle. Dies Resultat würde mit den theoretischen Ansichten in Widerspruch stehen.

Diese Beobachtungen sind später von Herrn Mensbrugghe<sup>3)</sup> wiederholt und zwar in der That mit ganz anderem Resultate: Es zeigte sich gar kein Unterschied im Krümmungsradius bei dünnen und dicken Lamellen, falls der Ueberdruck auf den Seiten der Lamelle der gleiche war. — Indess bezogen sich diese Messungen immer nur auf noch gefärbte Lamellen und die Methode der Dimensionsbestimmung der Kugelcalotte gestattete nur einen Mittelwerth des Krümmungsradius im Ganzen, d. h. einen Mittelwerth der Oberflächenspannung der an verschiedenen Stellen verschieden dicken Lamelle zu bestimmen.

1) A. W. Reinold and A. W. Rücker, Proc. Roy. Soc. p. 334. 1877.

2) Lüttge, Pogg. Ann. 139. p. 628. 1844.

3) v. d. Mensbrugghe, Pogg. Ann. 141. p. 608. 1845.

Ich habe durch Messung des Krümmungsradius einer über einem Gefäss gebildeten Lamelle, welches dasselbe abschloss und einen geringen Ueberdruck im Innern enthielt, die Oberflächenspannung derselben in verschiedenen Dicken bis zu der der schwarzen Flecke hin verglichen. — Da die Oberflächenspannung proportional dem Producte aus dem Ueberdruck und dem Krümmungsradius ist, so ist die procentische Aenderung derselben an verschiedenen Stellen der Lamelle gleich der procentischen Aenderung der dort beobachteten Krümmungsradien.

Letztere wurden dadurch gemessen, dass die Grösse  $d'$  des virtuellen Bildes, welches die flach kugelförmig aufgeblasene Lamelle von einem Gegenstande, dessen Länge  $d$  und dessen Entfernung von der Lamelle  $a$  sein mag, in einem stark vergrößernden Fernrohr mit einem Ocularschraubenmikrometer gemessen wurde. Da die Gleichung besteht:

$$d' = d \frac{r}{2a + r},$$

wo  $r$  den Krümmungsradius der Lamelle bezeichnet, so stehen die procentischen Aenderungen  $\delta d'/d'$  und  $\delta r/r$  in der Beziehung:

$$\frac{\delta d'}{d'} = \frac{\delta r}{r} \cdot \frac{2a}{2a + r}.$$

Es wurde eine Lamelle untersucht, für welche  $r$  ungefähr 10 cm betrug, und eine zweite mit  $r = 14$  cm. Die Entfernung  $a$  war bei beiden Versuchen 44 cm. Bei dem ersten Versuch hätte daher eine Aenderung der Bildgrösse  $d'$  um 1 Proc. einer Aenderung der Grösse des Krümmungsradius, d. h. auch einer Aenderung der Grösse der Oberflächenspannung um 1,11 Proc. entsprochen, bei dem zweiten Versuch um 1,16 Proc. — Mit dem Ocularmikrometer konnte eine Aenderung der Bildgrösse um  $\frac{1}{4}$  Proc. noch constatirt werden.

Durch eine vor das Objectiv des Fernrohrs gesetzte Blende war es möglich, den Krümmungsradius an einer Stelle der Lamelle von einer Ausdehnung von nur  $2\frac{1}{2}$  mm im Durchmesser zu beobachten, und durch Verschiebung dieser Blende konnte ich in dicht aufeinander folgenden Zeitmomenten den

Krümmungsradius an verschieden gefärbten, d. h. verschieden dicken Stellen der Lamelle messen. Hierdurch war ausgeschlossen, dass eine Temperaturschwankung in dem geschlossenen Gefäss und eine dadurch bedingte Druckschwankung das Resultat beeinflussen konnte.

Durch die Versuche habe ich constatirt, dass die Oberflächenspannung der Lamelle von sehr dicken Stellen, d. h. weiss gefärbten, bis zu den schwarzen Stellen hin sich jedenfalls um nicht  $\frac{1}{2}$  Proc. ändert. Durch eine besondere Anordnung konnte ich mich noch überzeugen, dass bei der Einstellung der Blende auf die schwarzen Stellen wirklich nur Lichtstrahlen ins Fernrohr gelangten, welche allein von dem schwarzen Theile der Lamelle reflectirt wurden. Die schwarzen Theile hatten bei den Versuchen eine Grösse von 3 resp. 5 mm im Durchmesser.

Aus diesen Versuchen könnte man geneigt sein, zu schliessen, dass die halbe Dicke der schwarzen Flecke, d. h. wenn man die Reinold-Rücker'schen Zahlen benutzt, eine Dicke von  $6 \cdot 10^{-6}$  mm eine obere Grenze für die Wirkungssphäre der hier auftretenden Molecularkräfte sei, eine Zahl, die weit unter der Plateau'schen oberen Grenze und der Sohnecke'schen unteren Grenze liegt. Diese untere Grenze müsste dann also jedenfalls zu gross sein.

Indess ist dieser Schluss noch nicht einwandfrei, weil die schwarzen Lamellentheile eine andere Eigenthümlichkeit besitzen, von welcher ich jetzt sprechen werde.

Durch Beobachtung des Polarisationswinkels kann man an einer dünnen Lamelle den Brechungsexponenten ebenso bestimmen, wie an einer Flüssigkeit, bei welcher Reflexion nur an einer Oberfläche stattfindet. Wir wollen eine solche Flüssigkeit im Gegensatz zur lamellar ausgebreiteten eine massive nennen.

Der Polarisationswinkel wurde mit Hülfe eines Spectrometers mit polarisirendem und analysirendem Nicol gemessen. Es wurde mit Sonnenlicht beleuchtet. Es tritt im Gesichtsfeld des Oculars ein schwarzer, farbig gesäumter Streifen auf, durch dessen Einstellung auf das Fadenkreuz des Oculars man das Azimuth des Analysators sehr bequem und genau

bestimmen kann (bis auf 1'). Solange nun das Licht von einer farbigen Stelle einer Seifenlamelle reflectirt wurde, blieb der schwarze Streifen völlig unverrückt, welches auch die Farbe, d. h. die Dicke der reflectirenden Stelle war; sowie aber die Reflexion an einer schwarzen Stelle stattfand, sprang der Streifen aus dem Fadenkreuz, und das analysirende Nicol musste im Mittel um 17' gedreht werden, um den Streifen wieder ins Fadenkreuz zu bringen.

Bei den Versuchen kam es darauf an, dass der Gang der Lichtstrahlen in den verschiedenen Theilen des Spectrometers genau unverändert blieb, weil sonst sich der schwarze Streifen etwas verschob, allein durch veränderten Gang der Lichtstrahlen. Ferner kam es darauf an, möglichst schnell hintereinander die farbigen Stellen vergleichen zu können mit den schwarzen, um sich von störenden Temperatur- und eventuell Feuchtigkeitsänderungen der Umgebung frei zu machen, Umstände, welche den Brechungsexponenten der Lamelle ändern können. Diesen Anforderungen wurde folgendermaassen entsprochen: Die Lamelle war horizontal an dem Rande der senkrechten Wände eines etwa 4 cm im Durchmesser haltenden Glasgefässes gespannt und eben geblasen, sodass sie ein gutes reflectirtes Bild gab. Gegen Luftströmungen war dieselbe durch einen umgebenden Glaskasten geschützt, welcher durch Spiegelglasfenster den Lichtstrahlen den Durchgang gestattete. Der Kasten stand auf einem mit Stellschrauben versehenen Tischchen, sodass die Richtung der Lamelle beliebig geändert werden konnte.

Es wurde zunächst die Lamelle horizontal gestellt, was man daran erkennt, dass die Farben der niedrigsten Ordnung, oder eventuell die schwarzen Flecke in der Mitte der Lamelle sich befinden. Sodann wurde das Spectrometer so justirt, dass das Licht von einer etwa nur 5 mm im Durchmesser haltenden Stelle der Lamelle reflectirt wurde, welche sich genau in ihrem Centrum befand, und das reflectirte Bild durch das Fadenkreuz des Analysators symmetrisch zertheilt wurde. Es wurde ein Einfallswinkel gewählt, welcher, wie durch Vorversuche festgestellt war, dem Polarisationswinkel der farbigen Theile der Lamelle entsprach; derselbe betrug 55°. Der Analysator wurde auf Dunkelheit



gestellt, sodass der im reflectirten Bilde auftretende schwarze Streifen durch das Fadenkreuz symmetrisch zertheilt wurde.

Nach diesen Vorbereitungen wurde gewartet, bis dass sich ein genügend grosser schwarzer Fleck gebildet hatte, welcher in kreisrunder Gestalt die Mitte der Lamelle einnimmt. Dies dauerte öfter mehrere Stunden. Der schwarze Streifen im Analysator war verschoben. — Nun wurde die Lamelle durch Drehen an einer Stellschraube des Tischchens etwas gegen den Horizont geneigt. Der schwarze Fleck wandert dann an den Rand zur höchsten Stelle. Sodann wurde die Stellschraube wieder zurückgedreht, bis dass die Lamelle wieder horizontal stand, was daran erkannt wird, dass das reflectirte Bild genau die frühere Lage einnimmt. Infolge der grossen Zähigkeit der Lamelle wandert der schwarze Fleck nur langsam vom Rande zur Mitte zurück, sodass es möglich war, zunächst einige Analysatoreinstellungen zu machen bei Reflexion von farbigen Lamellentheilen. Sowie der schwarze Fleck in der Mitte der Lamelle wieder allein reflectirt, springt der schwarze Streifen im Analysator aus dem Fadenkreuz. Es wurde dann derselbe wiederholt eingestellt und die Ablesungen ebenfalls notirt.

Falls die Lamelle ursprünglich nicht genau horizontal lag, war es auch möglich, durch Drehen einer Stellschraube des Tischchens zunächst Reflexion von farbigen, dann von schwarzen, und schliesslich wieder von farbigen Stellen zu erhalten, ohne dass sich bei den Ablesungen die Lage der Lamelle oder der Gang der Lichtstrahlen im geringsten änderte.

Es wurde in beiden zur Einfallsebene symmetrischen Azimuthen beobachtet. Die Mittel der Differenzen der Analysatorstellungen waren in beiden Fällen gleich.

Die im Folgenden angegebenen Resultate sind an drei verschiedenen Lamellen (sie sollen durch I, II, III bezeichnet werden) erhalten. Lamelle I war aus einer nach Terquem'schem Recept<sup>1)</sup> bereiteten Flüssigkeit hergestellt, Lamelle II aus der nach dem gewöhnlichen Verfahren (durch Mischen einer Lösung von Marseiller Seife mit Glycerin) hergestellten Flüssigkeit, Lamelle III ebenfalls aus letzterer, nachdem zu

1) Beim Ansetzen der Lösung war Alkohol zugesetzt und derselbe durch nachfolgendes Auskochen wieder entfernt.

ihr etwas schwefelsaures Natron zugesetzt war, um einen eventuellen Einfluss hiervon auf die zu beobachtenden Erscheinungen zu untersuchen.

Die Differenzen der Analysatorazimuthe bei Reflexion von farbigen und schwarzen Lamellentheilen betragen im Mittel

bei Lamelle I	15',
bei Lamelle II	19 $\frac{1}{2}$ ',
bei Lamelle III	17 $\frac{1}{2}$ '.

Diese Thatsache kann man nach zwei verschiedenen Gesichtspunkten deuten. Wenn man von der Annahme ausgeht, dass sowohl die schwarzen, als die farbigen Lamellentheile als homogene Gebilde zu betrachten seien, wenigstens hinsichtlich ihres optischen Charakters, so muss der Brechungsexponent der ersteren von dem der letzteren abweichen.

Andererseits kann man sich aber auch vorstellen, dass die farbigen Lamellentheile mit einer Oberflächenschicht behaftet sind und dass die schwarzen Theile lediglich aus letzterer bestehen. Wie ich in dem vorgedruckten Aufsatze gezeigt habe<sup>1)</sup>, variirt der Polarisationswinkel  $\varphi$  eines mit Oberflächenschichten behafteten Keils, und zwar von den der Gleichung  $\tan \bar{\varphi} = n_1$  entsprechenden Werthen bis zu den der Gleichung  $\tan \bar{\varphi} = n_2$  entsprechenden, wo  $n_1$  den Brechungsexponent des Keils,  $n_2$  den seiner Oberflächenschicht — diese als homogen vorausgesetzt — bezeichnet. Die letzteren Werthe des Polarisationswinkels ergeben sich nur an denjenigen Stellen des Keils, welche das Minimum der Intensität des reflectirten Lichtes aufweisen.

Hieraus erhellt, dass es für die Bestimmung des Brechungsexponenten aus dem Polarisationswinkel gleichgültig ist, von welchem der beiden eben angeführten Gesichtspunkte man ausgeht, indem man aus dem Polarisationswinkel der farbigen Theile ihren Brechungsexponenten in gleicher Weise berechnen kann, mögen sie nun von einer Oberflächenschicht überdeckt sein oder nicht.

Diesen Brechungsexponenten der schwarzen Lamellentheile können wir indess nicht direct aus ihrem Polarisationswinkel bestimmen, da letzterer durch die Beobachtungen nicht gegeben ist, sondern nur die Grösse des Amplitudenverhältnisses

1) p. 150.

nisses  $\operatorname{tg} \psi$  für einen Einfallswinkel, welcher dem Polarisationswinkel benachbart ist. Es handelt sich also zunächst darum, den Brechungsexponenten  $n$  einer Platte aus  $\operatorname{tg} \psi$  zu berechnen.

Auch für diese Berechnung ergeben die beiden verschiedenen angeführten Gesichtspunkte keinen Unterschied, da, wie ich früher zeigte, die Abhängigkeit des  $\operatorname{tg} \psi$  vom Einfallswinkel bei einer Platte dieselbe ist, mag sie Oberflächenschichten besitzen oder nicht.

Wir können also von der Annahme ausgehen, dass das Licht an einer Platte der Dicke  $d$  und des Brechungsexponenten  $n$  gegen die Umgebung reflectirt wird, welche keine Oberflächenschichten besitzt.

Die Formeln (21) der vorgedruckten Arbeit ergeben unter Benutzung der hier gültigen Formeln (35) bei Fortlassung der Terme, welche sich auf eine Oberflächenschicht beziehen, für das relative Amplitudenverhältniss  $\operatorname{tg} \psi$  und die relative Phasendifferenz  $\Delta$  die Relation:

$$(1) \operatorname{tg} \psi e^{i\Delta} = \frac{R^2}{R^2} = \frac{\alpha_0^2 \pi_0^2 - \alpha_1^2 \pi_1^2}{\pi_0^2 - \pi_1^2} \cdot \frac{p(\pi_0 + \pi_1)^2 - q(\pi_0 - \pi_1)^2}{p(\alpha_0 \pi_0 + \alpha_1 \pi_1)^2 - q(\alpha_0 \pi_0 - \alpha_1 \pi_1)^2}.$$

Hierin ist  $\pi_0 = \cos \varphi \sqrt{\alpha_0}$ ,  $\pi_1 = \cos \varphi' \sqrt{\alpha_1}$ , wobei  $\varphi$  den Einfallswinkel,  $\varphi'$  den Brechungswinkel bedeutet (d. h.  $\sin \varphi = n \sin \varphi'$ ), ferner  $n = \sqrt{\alpha_0} : \sqrt{\alpha_1}$  der Brechungsexponent der Platte, und:

$$p = \frac{1}{q} = e^{\frac{2\pi i \cos \varphi' n}{\lambda} \frac{d}{\lambda}},$$

unter  $\lambda$  die Wellenlänge des einfallenden Lichtes in dem die Platte umgebenden Medium verstanden.

Man kann die Gleichung (1) transformiren in:

$$(2) \left\{ \begin{array}{l} \operatorname{tg} \psi e^{i\Delta} \\ = -\cos(\varphi - \varphi') \cos(\varphi + \varphi') \frac{p \sin^2(\varphi + \varphi') - q \sin^2(\varphi - \varphi')}{p \sin^2(\varphi + \varphi') \cos^2(\varphi - \varphi') - q \cos^2(\varphi + \varphi') \sin^2(\varphi - \varphi')} \end{array} \right.$$

und hieraus erhält man durch Trennung der reellen und imaginären Bestandtheile, falls man setzt:

$$(3) \quad 4\pi \cos \varphi' n \frac{d}{\lambda} = a,$$

$$(4) \left\{ \begin{array}{l} \operatorname{tg}^2 \psi = \frac{\cos^2(\varphi - \varphi') \cos^2(\varphi + \varphi') \{\sin^4(\varphi + \varphi') + \sin^4(\varphi - \varphi') - 2 \cos a \sin^2(\varphi + \varphi') \sin^2(\varphi - \varphi')\}}{\sin^4(\varphi + \varphi') \cos^4(\varphi - \varphi') + \cos^4(\varphi + \varphi') \sin^4(\varphi - \varphi') - 2 \cos a \sin^2(\varphi + \varphi') \sin^2(\varphi - \varphi') \cos^2(\varphi + \varphi') \cos^2(\varphi - \varphi')} \end{array} \right.$$

$$(5) \quad \left\{ \begin{aligned} \operatorname{tg} \Delta &= \sin a \frac{\cos^2(\varphi - \varphi') - \cos^2(\varphi + \varphi')}{\sin^2(\varphi + \varphi') \cot^2(\varphi - \varphi') + \sin^2(\varphi - \varphi') \cot^2(\varphi + \varphi') - \cos a [\cos^2(\varphi - \varphi') + \cos^2(\varphi + \varphi')]} \end{aligned} \right.$$

Beobachtet man unter einem Einfallswinkel  $\varphi$ , welcher dem Polarisationswinkel benachbart ist, so ist  $\cos(\varphi + \varphi')$  eine kleine Zahl. Vernachlässigt man ihr Quadrat gegen die Zahl selbst, so entsteht aus (4):

$$\operatorname{tg} \psi = \frac{\cos(\varphi + \varphi')}{\sin 2\varphi} \sqrt{1 - 2 \cos a \cos^2 2\varphi + \cos^4 2\varphi}.$$

Nun ist:

$$\cos(\varphi + \varphi') = \frac{\cos \varphi \sqrt{n^2 - \sin^2 \varphi} - \sin^2 \varphi}{n},$$

setzt man daher:

$$(6) \quad \frac{\sin 2\varphi}{\sqrt{1 - 2 \cos a \cos^2 2\varphi + \cos^4 2\varphi}} = b,$$

so wird, da  $\operatorname{tg} \psi = \psi$  für kleines  $\psi$  ist:

$$(7) \quad n = \operatorname{tg} \varphi (1 + \psi b \operatorname{tg} \varphi).$$

Die Grösse  $b$  ist für verschieden dicke Lamellentheile verschieden. Nennt man ihren Werth für die schwarzen Stellen  $b_2$ , für die an sie angrenzenden farbigen  $b_1$ , ebenso die entsprechenden Azimuthe  $\psi_2$  und  $\psi_1$ , so ergibt sich aus (7) für die Differenz der Brechungsexponenten der schwarzen ( $n_2$ ) und farbigen ( $n_1$ ) Theile die Beziehung:

$$n_2 - n_1 = \operatorname{tg}^2 \varphi (b_2 \psi_2 - b_1 \psi_1).$$

Es unterscheiden sich indess  $b_1$  und  $b_2$  nur wenig, da  $\cos^2 2\varphi$  bei dem Versuch, für welchen  $\varphi 55^\circ$  betrug, den Werth 0,116 hat. Da nun der Einfallswinkel  $\varphi$  so gewählt wurde, dass er sehr nahe gleich dem Polarisationswinkel der farbigen Theile war, so betrug  $\psi_1$  nur wenige Minuten. Es ist daher mit genügender Annäherung zu setzen:

$$\begin{aligned} n_2 - n_1 &= \operatorname{tg}^2 \varphi \cdot b_2 (\psi_2 - \psi_1) \\ &= 2(\psi_2 - \psi_1) \operatorname{tg} \varphi \sin^2 \varphi (1 + \cos a_2 \cos^2 2\varphi). \end{aligned}$$

Für die schwarzen Theile ist nun  $\cos a_2$  ungefähr 0,93, wie aus weiter unten angegebenen Versuchen folgt, daher für  $\varphi = 55^\circ$ :

$$n_2 - n_1 = 2,1(\psi_2 - \psi_1).$$

An dem Apparat wurde constatirt, dass der Analysator beim Uebergang der Reflexion des Lichtes von farbigen Theilen zu der von schwarzen Stellen in einem solchen Sinne

gedreht wurde, welchem eine Abnahme des Polarisationswinkels, d. h. auch des Brechungsexponenten entsprach. Daher ist  $n_2 - n_1$  negativ. — Die Werthe von  $\psi_2 - \psi_1$  sind die auf p. 166 für die verschiedenen Lamellen angegebenen. In der folgenden Tabelle sind die Brechungsexponenten  $n_1$  der farbigen, d. h. dicken Lamellentheile aus den beobachteten Polarisationswinkeln, oder mit Zuhülfenahme der Gleichung (7) berechnet.

Es ergibt sich:

	$n_1$	$n_1 - n_2$
Lamelle I	1,428	0,0091
" II	1,432	0,0116
" III	1,431	0,0107

Die Differenzen zwischen den verschiedenen Lamellen hinsichtlich der Grösse  $n_1 - n_2$  sind so unbedeutend, dass man aus ihnen nicht einen Einfluss der verschiedenen Zubereitungsweise, oder des bei III zugesetzten Salzes ableiten kann.

Ich stellte mir nun die Aufgabe, die Dicke der schwarzen Stellen unabhängig von jeder willkürlichen Annahme zu bestimmen. Das Reinold-Rücker'sche Verfahren, die Dicke aus der electricischen Leitungsfähigkeit zu bestimmen, falls man das specifische Leitungsvermögen der Lösung, zu der man ein electrolytisch leitendes Salz zusetzt, kennt, ist nicht einwandfrei. Denn man muss dann die Annahme machen, dass die Concentration des Salzes und die Dissociation in der Lamelle und speciell in ihren schwarzen Theilen dieselbe sei, wie in der massiven Lösung und ebenso das specifische Leitungsvermögen. Letztere Annahme trifft aber sehr wahrscheinlich nicht zu, falls wirklich die gewöhnliche innere Reibung an den Oberflächentheilen der Seifenlösung bedeutend grösser ist, als im Inneren, denn dann würden auch die Salz-Ionen in der Oberfläche, d. h. auch in den schwarzen Stellen einer Lamelle grössere Reibungswiderstände, als im Inneren der Lösung zu überwinden haben, sodass das specifische Leitungsvermögen der Lamelle geringer ist, als das der massiven Lösung. Sollte dies zutreffen, so müssten Reinold-Rücker die Dicke zu klein bestimmt haben.

Die Resultate indess, die sie sonst gewonnen haben, dass nämlich die Dicke der schwarzen Stellen längs ihrer ganzen

Ausdehnung constant sei, von der seit ihrer Bildung verflossenen Zeit unabhängig, sowie von der Farbe, d. h. Dicke der angrenzenden Theile, ferner stets die gleiche bei verschiedenen Lamellen derselben Flüssigkeit, würden von der obigen Annahme nicht beeinflusst werden.

Ich habe nun in der That die letztgenannten Resultate bestätigt gefunden, während ich die Dicke selbst etwas grösser fand, nämlich gleich  $17 \cdot 10^{-6}$  mm.

Die Dicke der Lamelle kann man offenbar sowohl durch das relative Amplitudenverhältniss  $\operatorname{tg} \psi$ , als auch durch die relative Phasendifferenz  $\Delta$  des von der Lamelle reflectirten linear polarisirten Lichtes messen, wie die Gleichungen (4) und (5) zeigen, da die dort auftretende Grösse  $a$  die Dicke der Lamelle enthält. Jene Formeln lehren, dass diese Methode der Dickenbestimmung um so genauere Resultate gibt, je grösser der Einfallswinkel  $\varphi$  ist.

Ich beobachtete demnach das unter grossen Einfallswinkeln von denselben oben angeführten drei Lamellen reflectirte Licht. Da diese, sogar nachdem die schwarzen Theile schon grosse Ausdehnung angenommen hatten, noch mehrere Stunden hielten, so war es möglich, an derselben Lamelle sowohl die Dicke zu bestimmen, als auch ihre Brechungsexponenten  $n_1$  und  $n_2$ , und zwar dies in Zeitintervallen von 1, ja bei II sogar schliesslich von  $4\frac{1}{2}$  Stunden, wobei stets dieselben Resultate erhalten wurden, sodass man schliessen muss, dass die Dicke der schwarzen Theile sich im Laufe der Zeit nicht ändert und von der Dicke der angrenzenden Lamellentheile, deren Farbe im Laufe der Versuche sehr stark variirte (von Farben hoher Ordnung bis zum Weiss erster Ordnung) unabhängig ist.

Auch konnte ich mich überzeugen, dass sich  $\psi$  und  $\Delta$  nicht änderten, wenn das Licht von verschiedenen Stellen eines grossen schwarzen Fleckes reflectirt wurde, was aus sagt, dass seine Dicke in seiner ganzen Ausdehnung constant ist.

Dass die Dickenmessung und die Bestimmung des Brechungsexponenten an derselben Lamelle vorgenommen werden konnte, ist natürlich für die Sicherheit des erhaltenen Resultates sehr günstig, weil in den Formeln (4) und (5) der Werth des Brechungsexponenten sehr wesentlich ist.

Die Verzögerung  $\Delta$  wurde mit einem Babinet'schen Compensator, der für Fernrohrbeobachtung eingerichtet war<sup>1)</sup>, gemessen. Durch besondere Controlversuche wurde festgestellt, dass die in dem schützenden Kasten befindlichen Spiegelglasfenster keine Drehung der Polarisationssebene oder Phasendifferenz hervorriefen, wenn sie vom Licht unter den bei den Versuchen angewandten Einfallswinkeln durchsetzt wurden.

Im Folgenden sind die Resultate zusammengestellt. Es ist aus beobachteten  $\tan \psi$  und  $\tan \Delta \cos a$  und  $\sin a$  nach Formel (4) und (5) berechnet, sodann hieraus die Dicke  $d$  nach Formel (3).

#### Lamelle I.

Es ist nur  $\psi$  beobachtet. Den Beobachtungen ist nicht das gleiche Gewicht beizulegen, wie den an Lamelle II und III angestellten.

$\varphi$	$\psi$	$\frac{d}{\lambda}$
70°	18° 25'	0,0311
75	22' 45	0,0317

$$\text{Mittel: } \frac{d}{\lambda} = 0,0314, \quad d = 18,8 \cdot 10^{-6} \text{ mm}$$

#### Lamelle II.

Unter  $(d/\lambda)_1$  sind die aus  $\psi$  berechneten, unter  $(d/\lambda)_2$  die aus  $\Delta$  berechneten verstanden.

Schwarzer Theil:

$\varphi$	$\psi$	$\left(\frac{d}{\lambda}\right)_1$	$\Delta$	$\left(\frac{d}{\lambda}\right)_2$
65	13° 4'	0,0250	4,8°	0,0280
70	18 24	0,0308	6,9	0,0309
75	22 27	0,0276	9,1	0,0297

$$\text{Mittel: } \left(\frac{d}{\lambda}\right)_1 = 0,0278, \quad \left(\frac{d}{\lambda}\right)_2 = 0,0295.$$

$$\text{Gesamtmittel: } \frac{d}{\lambda} = 0,0286, \quad d = 16,9 \cdot 10^{-6} \text{ mm.}$$

An dieser Lamelle ist auch eine Dickenbestimmung für die dünnsten, an die schwarzen Theile angrenzenden Lamellentheile vorgenommen. Dieselben zeigten das Weiss erster Ordnung.

1) P. Drude, Wied. Ann. 34. p. 490. 1888.

## Weisser Theil:

$\varphi$	$\psi$	$A$
75	34° 5'	0,6°

Aus  $\psi$  berechnet sich hiernach  $\cos a$  zu  $-1,03$ . Diesem würde kein reeller Werth von  $a$  zugehören, da  $\cos a < 1$  sein muss. Der Ueberschuss 0,03 über den Werth von 1 ist aber offenbar Beobachtungsfehlern zuzuschreiben, und in Verbindung mit dem sehr kleinen Werth von  $A$  ist zu schliessen, dass  $a$  bei dem Versuch nahe gleich  $\pi$  war. Dem entspricht:

$$\frac{d}{\lambda} = 0,236, \quad d = 139 \cdot 10^{-6} \text{ mm.}$$

Eine aus derselben Flüssigkeit hergestellte andere Lamelle zeigte in ihrem schwarzen Theil bei  $\varphi = 75$  wesentlich denselben Werth  $\psi$ , wie der bei Lamelle II angegebene ist. Ihr schwarzer Theil besass also dieselbe Dicke.

## Lamelle III.

$\varphi$	$\psi$	$\left(\frac{d}{\lambda}\right)_1$	$A$	$\left(\frac{d}{\lambda}\right)_2$
75° 30'	22° 51'	0,0282	8° 28'	0,0270
Mittel: $\frac{d}{\lambda} = 0,0276, \quad d = 16,3 \cdot 10^{-6} \text{ mm.}$				

Ueberraschend ist die gute Uebereinstimmung der Dickenbestimmung aus  $\psi$  und aus  $A$ , sowie bei den verschiedenen Einfallswinkeln. Dieser Umstand empfiehlt die Methode, wenn es sich um die Bestimmung von Dicken handelt, welche klein gegen die Wellenlänge des Lichtes sind, wo also die sonst üblichen Methoden versagen.

Die gewonnenen Resultate können zu zwei verschiedenen Schlüssen führen, je nachdem man sich für die eine oder die andere der beiden oben p. 166 genannten Auffassungen entscheidet, d. h. je nachdem man annimmt, dass die Schicht, welche den schwarzen Fleck bildet, deren  $n$  also  $= 1,42$  ist, auch die farbigen Theile der Lamelle als Oberflächenschicht mit einer Dicke von  $8\frac{1}{2} \cdot 10^{-6}$  mm bedeckt, oder dass sie wirklich nur an den Stellen der schwarzen Theile vorhanden ist. Im ersten Falle würde  $8\frac{1}{2} \cdot 10^{-6}$  mm eine obere Grenze der Wirkungssphäre der Molecularkräfte sein, im letzteren eine untere, ja es würde die untere Grenze des Molecularradius sogar die halbe Dicke der an die schwarzen Theile angrenzenden weissen Theile, d. h.  $70 \cdot 10^{-6}$  mm sein.



Bleiben wir zunächst bei der Betrachtung der ersten Annahme stehen, so kann man sich die überall constante Dicke der schwarzen Stellen, welche sich auch mit der Zeit nicht ändert, so erklären: die Seifenlamellen, ebenso eine massive Seifenlösung bedeckt sich an der Oberfläche mit einer sehr zähen Haut, deren Brechungsexponent etwas niedriger ist, als der des homogenen Inneren. Die schwarzen Stellen entstehen dadurch, dass diese auf beiden Seiten einer Lamelle gebildeten Häute zusammenstossen, indem die Flüssigkeit zwischen ihnen fortgeschoben ist. Infolge der grossen Zähigkeit der Häute bleibt die Dicke der schwarzen Stellen der Zeit nach constant. Dass sie längs der ganzen Ausdehnung dieselbe ist, ergibt sich nach dieser Vorstellung von selbst. — Diese Ansicht würde eine Stütze erfahren durch die oben (p. 158 und 159) citirten Versuche von Plateau, Oberbeck, Rayleigh und Dupré.

Da eine alte Seifenlamelle nach dieser Ansicht aus einer oberflächlich überall gleichen Schicht besteht, so würde aus der Constanz ihres Krümmungsradius folgen, dass die Dicke des Häutchens, d. h.  $8 \cdot 10^{-6}$  mm eine obere Grenze für die Wirkungssphäre der Molecularkräfte ist, d. h. dass sie weiter jedenfalls nicht wirken.

Die Möglichkeit einer Flüssigkeit, dauerhafte Lamellen zu bilden, wäre danach geknüpft an das Zustandekommen einer zähen Oberflächenschicht.

Ich wende mich jetzt zu der zweiten Annahme, dass nämlich die farbigen Lamellentheile eine homogene Schicht vom Brechungsexponenten 1,43 bilden, während die schwarzen Stellen eine davon verschiedene Zusammensetzung und den Brechungsexponenten 1,42 besitzen. — Man könnte dieser Annahme folgende Vorstellungen zu Grunde legen: Angenommen, die farbige Lamelle erreicht durch allmähliches Herabrinnen der Flüssigkeitstheile eine Dicke, welche etwas kleiner als die doppelte Wirkungssphäre der Molecularkräfte ist. Die Oberflächenspannung wird dadurch kleiner, und infolge der grösseren Oberflächenspannung der Nachbartheile wird die Dicke an der betrachteten Stelle rapide verringert. Falls die Dicke innerhalb des doppelten Wirkungsradius liegt, ist aber jedenfalls auch die Dampfspannung des in der

Seifenlösung enthaltenen Wassers eine andere, als in der massiven Lösung, oder in einer dickeren Lamelle. Die Lamelle enthält nun im Gleichgewichtszustande so viel Wasser, dass der Dampfdruck in ihr gleich ist dem Dampfdruck des Wassers in der umgebenden Luft.

Dass dies der Fall ist, konnte ich deutlich an dem Unterschied des Brechungsexponenten einer Lamelle gegenüber dem der massiven Lösung beobachten, falls letztere noch frisch war, d. h. viel Wasser enthielt. Eine aus frischer Lösung hergestellte Lamelle vergrößert schnell ihren Brechungsexponenten, d. h. sie verdampft ihr Lösungswasser. — Erst wenn die Lösung mehrere Wochen lang offen gestanden hatte, waren die Brechungsexponenten derselben und einer aus ihr gebildeten Lamelle gleich.

Wenn der Dampfdruck einer unterhalb der fraglichen Dicke liegenden Lamelle kleiner ist, als der der farbigen, d. h. sehr dicken Lamellentheile, so wird eine solch dünne Stelle daher Wasser aus der umgebenden Luft aufnehmen. Durch einen grösseren Wassergehalt wird die Oberflächenspannung zunehmen. Die Lamelle wird daher bis auf eine solche Dünne herabsinken, dass durch das aufgenommene Wasser die dünnen Stellen eine Oberflächenspannung besitzen, welche gleich ist der Oberflächenspannung der dickeren, weniger Wasser enthaltenden angrenzenden Lamellentheile. Dann ist nämlich der Zustand wieder ein stabiler, denn ein weiteres Abnehmen der Dicke würde eine Zunahme von Wasserdampf und ein Wachsen der Oberflächenspannung hervorrufen; infolge davon würde sich die betreffende Stelle wieder zu verdickern streben, da sie eine grössere Oberflächenspannung besitzt, als die Nachbarschaft, — ein Wachsen der Dicke würde aber eine Abnahme von Wasser, d. h. eine Abnahme der Oberflächenspannung hervorrufen, und daher würde eine solche Stelle durch Wirkung der Nachbarschaft mit grösserer Oberflächenspannung gedehnt, d. h. die Dicke würde wieder abnehmen.

Diese Auffassung würde nicht nur die längs ihrer ganzen Ausdehnung und im Laufe der Zeit constante Dicke der schwarzen Stellen, sondern auch besonders natürlich den plötzlichen Sprung in der Dicke einer Lamelle, der sich in

der Nachbarschaft einer schwarzen Stelle vollzieht, erklären. Die doppelte Wirkungssphäre der Molecularkräfte würde demnach schon merkbar sein für die geringste Dicke, welche in der Lamelle an die schwarzen Theile angrenzen kann und noch den höheren Brechungsexponenten besitzt, d. h. für  $70 \cdot 10^{-6}$  mm.

Experimentell würde zwischen beiden auseinander gesetzten Ansichten entschieden werden können, wenn man durch Beobachtung nachweisen kann, ob auf einer massiven Seifenlösung oder auf einer farbigen Lamelle derselben eine Oberflächenschicht vom Brechungsexponenten gleich dem der schwarzen Theile und von deren halber Dicke existirt oder nicht. — Bei der Kleinheit des Unterschiedes der Brechungsexponenten der schwarzen und farbigen Lamellentheile hat indess ein solcher experimenteller Nachweis mit Schwierigkeiten zu kämpfen.

Der Ellipticitätscoefficient  $\epsilon$  der Seifenlösung würde, nach der Formel (28) der vorgedruckten Arbeit berechnet, den Werth besitzen:

$$\epsilon = 4\pi \cdot \frac{d}{\lambda} \delta,$$

wo  $\delta$  gesetzt ist für  $(n_1 - n_2)/n_2$ , und  $d$  die halbe Dicke der schwarzen Theile, d. h. die Dicke der Oberflächenschicht bedeutet. Unter Zugrundelegung der beobachteten Werthe folgt:

$$\epsilon = + 0,0013.$$

Bei dieser Kleinheit von  $\epsilon$  ist sein Einfluss bei der Lamelle nicht nachzuweisen möglich, welche ja, wie ich früher (vorige Arbeit, p. 150) zeigte, überhaupt nie starke, durch ihre Oberflächenschichten hervorgerufene elliptische Reflexion zeigt, und auch an einer massiven Lösung gelingt es nicht, da dieselbe infolge ihrer gemischten Zusammensetzung und infolge kleiner, in ihrem Inneren suspendirter Theilchen den Compensator nicht mit genügender Sicherheit einzustellen erlaubt, wie ich durch Versuche constatirte.

Indess ist auf Grund theoretischer Ueberlegungen die zweite Ansicht nicht zulässig. Dieselbe stützt sich auf die Annahme, dass der Druck des gesättigten Dampfes einer Lamelle, falls ihre Dicke unterhalb der doppelten Wirkungssphäre der Molecularkräfte sinkt, kleiner ist, als der Dampf-

druck einer dickeren Lamelle. Jedoch hat Hr. Warburg<sup>1)</sup> durch Betrachtung eines gewissen Kreisprocesses nachgewiesen, dass das Umgekehrte der Fall sein muss.

Es bleibt daher nur die erste Ansicht übrig und es können die Resultate wie folgt zusammengefasst werden:

#### Resultate.

1) *Die schwarzen Theile einer aus Plateau'scher Flüssigkeit gebildeten Lamelle besitzen einen Brechungsexponenten, welcher um eine Einheit der zweiten Decimale kleiner ist als der Brechungsexponent der farbigen Theile.*

2) *Die Dicke der schwarzen Theile ist constant und gleich  $17 \cdot 10^{-6}$  mm.*

3) *Die Grösse der Wirkungssphäre der Molecularkräfte liegt unterhalb  $8,5 \cdot 10^{-6}$  mm.*

Göttingen, Phys. Inst., Sommer-Semester 1890.

1) E. Warburg, Wied. Ann. 28. p. 399. 1886.

# VIII. Zur Schwingungsrichtung des polarisirten Lichtes; von P. Drude.

In neuester Zeit hat Hr. Poincaré<sup>1)</sup> nachzuweisen gesucht, dass sich aus den Wiener'schen Versuchen<sup>2)</sup> die Schwingungsrichtung des polarisirten Lichtes nicht ableiten lasse, da man im Zweifel darüber sein könne, ob photographische Wirkung an das Vorhandensein von Elongationen der Aethertheilchen oder an das von Dilatation des Aethers geknüpft sei. Letztere ist, falls die Componenten der Elongationen nach den Coordinatenachsen  $x, y, z$  mit  $u, v, w$  bezeichnet werden, eine lineare Function der sechs Grössen:

$$\frac{\partial u}{\partial x}, \frac{\partial v}{\partial y}, \frac{\partial w}{\partial z}, \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}, \frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}, \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}.$$

Hr. Poincaré weist nach, dass bei senkrechter Incidenz des Lichtes auf einen Spiegel vom Reflexionsvermögen 1 stehende Wellen entstehen sowohl für die Elongation als die Dilatation, und dass bei der Interferenz rechtwinklig sich kreuzender Wellen die Elongationen sich im Schwingungszustande stehender Wellen befinden, falls dieselben in beiden Wellenzügen gleichgerichtet sind, dagegen die Dilatation nicht, dass dagegen das Umgekehrte eintritt, falls die Elongationen in beiden Wellenzügen rechtwinklig aufeinander sind.

Ersichtlich bilden diese Ueberlegungen nur einen etwas specielleren Fall von denen, welche ich früher<sup>3)</sup> angestellt habe; die Elongationen entsprechen dem, was ich Schwingungszustand erster Art genannt habe, die Dilatation ist ein specieller Fall des von mir genannten Schwingungszustandes zweiter Art, der allgemein so definirt war, dass er die Differentialquotienten  $u, v, w$  nach den Coordinaten nur in den oben beschriebenen Combinationen enthalten solle. — Ich bemerke übrigens hier als Ergänzung zu meinen früheren

1) H. Poincaré, Compt. rend. 112. p. 325. 1891.

2) O. Wiener, Wied. Ann. 40. p. 203. 1890.

3) P. Drude, Wied. Ann. 41. p. 154. 1890.

Entwickelungen, dass dieselben auch ungeändert bleiben, wenn man den Schwingungszustand zweiter Art als eine Function nur der drei Grössen:

$$\frac{\partial v}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial y}, \quad \frac{\partial w}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial z}, \quad \frac{\partial u}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial x}$$

definiert.

Die hierdurch bedingte Unbestimmtheit der Lösung der Frage nach der Lage der Schwingungen im polarisirten Licht haben nachdem die Herren Cornu<sup>1)</sup> und Potier<sup>2)</sup> zu heben geglaubt, indem sie auf die Thatsache verweisen, dass Hr. Wiener an der Oberfläche des reflectirenden Spiegels ein Minimum der photographischen Wirkung gefunden hat.<sup>3)</sup> Hieraus soll folgen, dass dieselbe an den Zustand erster Art geknüpft ist, und dass daher die Fresnel'sche Anschauung die allein annehmbare ist.

Die Beweisführung der genannten Herren ist aber durchaus unrichtig. Allgemein lässt sich nämlich zeigen, dass zwar sowohl nach den Fresnel'schen wie nach den Neumann'schen Reflexionsformeln die Schwingungsknoten des Zustandes erster Art, wie sie bei senkrechter Incidenz des einfallenden Lichtes entstehen, zusammenfallen mit den Schwingungsbäuchen des Zustandes zweiter Art, dass dagegen die Schwingungsknoten des Zustandes erster Art, wenn man die Fresnel'sche Auffassung und die daraus fließenden Formeln zu Grunde legt, zusammenfallen mit den Schwingungsknoten des Zustandes zweiter Art, wenn man von der Neumann'schen Auffassung ausgeht. Letzteres Resultat gilt auch für zwei sich rechtwinklig kreuzende Wellenzüge. — Dass nun Hr. Wiener bei Reflexion an dem dichteren Medium ein Minimum der photographischen Wirkung am Spiegel selbst finden musste, folgt aus seinen anderen Versuchen mit nothwendiger Konsequenz und kann daher nicht zur Entscheidung beider Auffassungen herangezogen werden. Wenn nämlich maximale photographische Wirkung in den Schwingungsbäuchen des Zustandes erster Art eintritt, so ist die Fresnel'sche Anschauung die richtige. Nach dieser findet

1) A. Cornu, *Compt. rend.* 112. p. 365. 1891.

2) A. Potier, *Compt. rend.* 112. p. 383. 1891.

3) O. Wiener, *l. c.* p. 229.

bei senkrechter Incidenz und Reflexion am dichteren Medium eine Umkehr des Vorzeichens der Amplitude des Zustandes erster Art statt, d. h. derselbe muss am Spiegel einen Knoten besitzen, die photographische Wirkung muss ein Minimum aufweisen. — Findet dagegen maximale photographische Wirkung in den Schwingungsbäuchen des Zustandes zweiter Art statt, so ist die Neumann'sche Anschauung die richtige. Dieselbe ergibt bei senkrechter Reflexion vom dichteren Medium dasselbe Vorzeichen der reflectirten Amplitude des Zustandes erster Art, wie das der einfallenden. Daher liegt am Spiegel ein Schwingungsbauch des Zustandes erster Art, und folglich ein Schwingungsknoten des Zustandes zweiter Art, d. h. auch nach dieser Auffassung muss ein Minimum photographischer Wirkung am Spiegel selbst eintreten.

Der bezügliche Wiener'sche Versuch ist bei Reflexion an einem durchsichtigen Spiegel angestellt. Bei Reflexion an einem Metallspiegel würde sich in der ganzen Betrachtungsweise weiter nichts ändern, als dass wegen der bei der Reflexion am Metall eintretenden Phasenänderung, welche von 0 resp.  $\pi$  verschieden ist, die Knoten und Bäuche überhaupt nicht genau an der Oberfläche des Spiegels liegen können, sondern in einer gewissen Distanz von ihr, die aber nur sehr gering ist wegen des geringen Unterschiedes der Phasenänderung von 0 resp.  $\pi$ . Sieht man von diesem ab, so ergibt ebenfalls die Formel, welche die Neumann'sche Definition der Polarisationssebene zu Grunde legt, einen Schwingungsbauch für den Zustand erster Art am Spiegel selbst, dagegen würde eine Formel, welche eine Theorie der Metallreflexion unter Annahme der Fresnel'schen Definition der Polarisationssebene liefert, nothwendig einen Schwingungsknoten für den Zustand erster Art am Spiegel selbst ergeben.

Die Schlussweise, vermöge der Hr. Potier zu seiner Auffassung gelangt ist, und die Hr. Cornu merkwürdiger Weise adoptirt hat, ist mit ein paar Worten als durchaus unrichtig zu erweisen. Hr. Potier stellt folgende Uebersetzung an: Alle Theorien der Reflexion nehmen an, dass die durchgehende Amplitude der Lichtelongation gleich der Summe der einfallenden und reflectirten ist. Bei einem Spiegel vom Reflexionsvermögen 1 ist die Intensität des



durchgehenden Lichtes Null, folglich auch dessen Amplitude. Daher ist die reflectirte Amplitude gleich und entgegengesetzt der einfallenden. Dies Resultat müssen nach Hrn. Potier alle Theorien ergeben.

Hr. Potier hat hierbei einen Metallspiegel vorausgesetzt. Sein Calcül müsste eben derselbe bleiben, wenn der Spiegel durchsichtig wäre, aber das Reflexionsvermögen 1 besäße. Diesen Fall können wir uns dadurch realisirt denken, dass die Reflexion an der Grenze zweier durchsichtiger Medien eintritt, deren Brechungsexponenten gegen den leeren Raum sich sehr stark voneinander unterscheiden. Es wird, falls die Differenz ins Unbegrenzte wächst, sowohl bei der Reflexion am dichteren, wie am dünneren Medium alles einfallende Licht reflectirt. Das Zeichen der reflectirten Amplitude ist aber nach allen Theorien in beiden Fällen das entgegengesetzte. Wenn also z. B. die Potier'sche Uebersetzung bei Reflexion am dichteren Medium richtig sein sollte, so würde sie sofort falsch bei Reflexion am dünneren. — In ganz analoger Weise kann man diese Betrachtung für den Fall anstellen, dass Reflexion an der Grenze zweier Medien stattfände, von denen das eine stark absorbirt.

Ich möchte schliesslich, da zum Theil entgegengesetzte Auffassungen Platz gegriffen haben, erwähnen, dass die Bestimmung der Schwingungsrichtung aus der Dispersion in doppelbrechenden Krystallen, wie sie Hr. Carvallo<sup>1)</sup> ausgeführt zu haben meint, ebenso wenig als ein entscheidender Beweis anzusehen ist, wie die Schlussweise, welche Haidinger einst angewandt hat, um die Schwingungsrichtung aus den Farben pleochroitischer Krystalle abzuleiten. Diese Beweise fassen auf der Annahme, dass die Lage der Schwingungsrichtung einer Lichtwelle in einem Krystall das allein maassgebende für ihre Eigenschaften sei, dass diese dagegen nicht abhängen von der Fortpflanzungsrichtung der Welle. Diese Annahme hat Fresnel in die Theorie der Doppelbrechung eingeführt, sie ist aber durch Nichts bis jetzt mit Nothwendigkeit bewiesen.

Göttingen, 2. März 1891.

1) E. Carvallo, Journ. de Phys. (2) 9. p. 257. 1890.



## IX. *Magnetische Experimentaluntersuchungen;* *von Carl Fromme.*

(Hierzu Taf. 1A Fig. 1–7.)

### 5. Abhandlung.

Ueber die Wirkung kleinerer magnetisirender Kräfte auf das durch eine grössere Kraft von der gleichen Richtung hervorgerufene permanente Moment.

Wenn man eine magnetisirende Kraft  $P$  nur einmal auf einen im unmagnetischen Zustande befindlichen Eisenkörper wirken lässt, so erreicht man keineswegs das bei der betreffenden Kraft mögliche Maximum des permanenten Moments: eine zweite und folgende Einwirkungen steigern dasselbe noch, unter Umständen sehr erheblich, und namentlich ein Stahlkörper muss einer oft über 100 hinausgehenden Zahl von Wirkungen der Kraft ausgesetzt werden, ehe ein Maximum des permanenten Moments ( $PM$ ) erreicht wird. Ist aber das Maximum einmal eingetreten, d. h.  $PM$  gegen Wirkungen der Kraft  $P$  unempfindlich geworden, so wird man vermuthen, dass nun auch kleinere Kräfte als  $P$ , welche in derselben Richtung wie dieses wirken, keine Steigerung des  $PM$  mehr, überhaupt keine Aenderung desselben verursachen werden.

Das ergibt auch die Theorie der drehbaren Molecularmagnete.<sup>1)</sup> Zweifel an der Richtigkeit dieser Vermuthung sind meines Wissens niemals geäußert worden, einige Versuche, welche ich im Jahre 1875<sup>2)</sup> anstellte, schienen dieselbe auch zu bestätigen.

Erst vor zwei Jahren, als ich gewisse Erscheinungen, welche ausserhalb des Bereichs dieser Abhandlung liegen, beobachtete, stiessen mir Zweifel auf.

Im Folgenden theile ich die Ergebnisse einer eingehenden

1) Maxwell, Electricität und Magnetismus. Deutsche Uebersetzung 2. p. 106.

2) C. Fromme, Pogg. Ann. Ergbd. 7. p. 390. 1876.

den Untersuchung mit, welche ich über die Frage, ob kleinere Kräfte  $p$  das Sättigungsmoment einer grösseren Kraft  $P$  zu ändern vermögen, geführt habe. Diese Frage ist in der That zu bejahen, und es lag, wie sich herausstellte, an einer Verkettung verschiedener Umstände, wenn die früheren Versuche zu einer Verneinung geführt hatten.

Man wird zunächst als wahrscheinlich betrachten, dass die Wirkung kleinerer Kräfte  $p$  in einer weiteren geringen Zunahme des durch die grössere  $P$  erzeugten  $PM$  besteht, und dass die  $P$  nahe liegenden Kräfte  $p$  sich auch am wirksamsten erweisen.

Von diesen Gesichtspunkten aus wurden die früheren Versuche angestellt, und da sie sich zudem nur auf Stahl erstreckten, so wird ihr negatives Resultat nach den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung verständlich.

Diese wurde auch auf weiche Eisenkörper und namentlich auf Drahtbündel, die ein besonders günstiges Versuchsmaterial sind, ausgedehnt; es wurde ferner das ganze Gebiet der kleineren Kräfte geprüft, alle erwiesen sich als mehr oder weniger wirksam. Während bei den früheren Versuchen sowohl die permanenten  $PM$ , als die verschwindenden Momente  $TM$  gemessen wurden, verzichtete ich jetzt meist auf die Beobachtung der letzteren. Die Körper konnten deshalb dem Magnetometer viel stärker genähert werden, und nur infolge der so erzielten grossen Ablenkungen desselben durch die  $PM$  war es häufig möglich, den immerhin geringen Einfluss der kleineren Kraft festzustellen. Eine letzte Verbesserung der Versuchsanordnung bestand darin, dass der Körper während einer Versuchsreihe niemals aus der Magnetisirungsspirale entfernt wurde. Während früher die langsame Steigerung der Kraft bis zu ihrem vollen Werthe durch langsames Einschieben des Körpers in die Spirale geschah, die langsame Abnahme auf Null durch langsames Ausziehen aus derselben, habe ich jetzt dasselbe durch langsame Aus- und Einschaltung von Flüssigkeitswiderständen erreicht. Man erhält so, wie leicht einzusehen, viel constantere Werthe des  $PM$ , ohne welche eine präzise Beantwortung der gestellten Frage bei Eisenkörpern z. B. ganz unmöglich ist. Es waren zwei Flüssigkeitsrheostaten (ausser

einem Siemens'schen) in den Stromkreis eingeschaltet, ein  $\text{ZnSO}_4$ - mit ca. 500 S.-E. und ein  $\text{CuSO}_4$ -Rheostat mit ca. 10000 S.-E.

Beide Flüssigkeitssäulen hatten die gleichen Dimensionen, die  $\text{ZnSO}_4$ -Lösung war aber nahe concentrirt und die  $\text{CuSO}_4$ -Lösung stark verdünnt.

Diese drei Rheostaten wurden in der Weise gebraucht, dass zuerst im Siemens'schen ein gewisser Widerstand eingeschaltet wurde, während in den beiden anderen 500 und 10000 S.-E. lagen. Nun wurde der Strom geschlossen, und zuerst der  $\text{CuSO}_4$ -, dann der  $\text{ZnSO}_4$ -Rheostat gänzlich ausgeschaltet. Sollte dagegen eine vorhandene Stromstärke auf Null reducirt werden, so wurde zuerst der  $\text{ZnSO}_4$ , dann der  $\text{CuSO}_4$ -Rheostat gänzlich eingeschaltet, und dann erst der Strom unterbrochen. Bei den Versuchen mit Stahlkörpern und Drahtbündeln ist jedoch der  $\text{ZnSO}_4$ -Rheostat entbehrlich, es ist da nicht nothwendig, die Stromstärke sehr langsam zu ändern. Unumgänglich nöthig ist er dagegen bei der Untersuchung eines compacten Eisenkörpers.

Die Ablenkungen des Magnetometers wurden an einer 2 m entfernten Scala mit Fernrohr beobachtet. Ich gebe dieselben im Folgenden ausschliesslich in Scalentheilen an. Die grösste jemals benutzte Stromstärke war 1,4 Amp., meist aber nur 1,0 Amp. Die Magnetisirungsspirale hatte eine Länge von 50 cm und eine lichte Weite von 2,5 cm. Sie trug 1859 Windungen Draht in acht Lagen, die unteren fünf Lagen bestanden aus 0,192 cm dickem, die oberen drei aus 0,175 cm dickem Draht (einschliesslich Umspinnung). Ich habe die Stromstärken meist nur in der Weise bestimmt, dass ich die Ablenkung des Magnetometers durch die Magnetisierungs- und Compensationsspirale, wenn sie sich nicht in Compensationsstellung befanden, maass. Ich führe also unter Stromstärke immer nur diese Ablenkung (in Scalentheilen) an oder charakterisire die Stromstärke auch nur durch Angabe des im Siemens'schen Rheostaten befindlichen Widerstandes, der sich in einer Beobachtungsreihe allein änderte; der Angabe  $W=0$  entspricht, wenn nichts anderes bemerkt, immer eine Stromstärke von etwa 1 Amp.; die Stromstärken bei anderen Widerständen können dann,

wo nöthig, leicht mit Hülfe der bei ihnen durch die Spiralen bewirkten Magnetometerablenkungen berechnet werden.

§ 1. Allgemeiner Verlauf der Erscheinung.

Um zunächst ganz allgemein die Art, wie kleinere Kräfte auf das von einer grösseren hervorgerufene permanente Moment wirken, zu beschreiben, seien drei Versuchsreihen mitgetheilt, bei welchen der Körper zuerst sehr häufig dem Strom eines Ampère, dann einmal einem beliebigen schwächeren Strome unterworfen wurde. Der letztere wirkte also stets auf einen bei dem stärkeren Strom mit *PM* gesättigten Körper.

Tab. 1. Bündel von 70 Eisendrähten, jeder 20 cm lang und 0,03 cm dick. Magnetisirt bei dem Rheostatenwiderstand  $W = 0$ . ( $i = 1$  Amp.)  $PM_{W=0} = 607$ . Fig. 1.

Rheost.- Widerst. $W$	Strom- stärke $i$	Versch. Moment $TM$	Ände- rung des $PM_{W=0}$ $\delta . PM$	Rheost.- Widerst. $W$	Strom- stärke $i$	Versch. Moment $TM$	Ände- rung des $PM_{W=0}$ $\delta . PM$
0	591	550	0	120	35	21	-2,6
1	520	525	+0,4	140	31	17	-2,9
2	465	500	+1,1	150	28	16	-2,8
3	421	476	+2,1	160	27	15	-2,7
4	384	453	+2,9	180	24	13	-2,9
7	304	391	+5,8	200	21	11	-2,9
10	252	340	+6,5	220	19	10	-2,3
13	215	299	+6,9	240	17	9	-2,4
18	173	243	+6,3	290	14	7	-2,1
24	141	196	+6,4	340	12	6	-2,1
30	119	159	+4,7	400	11	5	-1,7
40	94	110	+3,0	500	9	4	-1,5
50	77	72	+2,1	700	7	2	-1,1
70	58	42	-1,3	900	6	2	-0,8
90	46	30	-2,4	1200	5	1	-0,8
100	42	26	-2,3	1400	4	1	-0,7
110	38	23	-2,9	1700	3	1	-0,5

Eine jede der kleineren Kräfte änderte also das von der grössten hinterlassene *PM*. Geht man von der grössten Kraft aus, so tritt zuerst eine wachsende Zunahme des  $PM_{W=0}$  ein, die ein Maximum von 1,1 Proc. erreicht, wenn die Kraft auf etwa ein Drittel, das verschwindende Moment auf etwa die Hälfte gesunken ist. Dann wird die Zunahme

geringer und geht in eine Abnahme über, wenn Kraft und verschwindendes Moment nur noch etwa  $\frac{1}{10}$  der Anfangswerthe betragen. Es gibt also eine Kraft, welche das  $PM_{W=0}$  ungeändert lässt. Sie fällt, wie die graphische Darstellung zeigt, auf  $i = 67$ . Wir wollen sie in den späteren Abschnitten als neutrale Kraft bezeichnen. Die Abnahme des  $PM$  wächst nun, erreicht zwischen  $W=110$  und  $W=200$ , d. h. wenn die Kraft auf  $\frac{1}{20}$ ,  $TM$  aber auf  $\frac{1}{30}$  des Anfangswerthes gesunken ist, ein Maximum von 0,5 Proc. und sinkt dann mit der Kraft auf Null. Selbst wenn das  $TM$  nur noch  $\frac{1}{500}$  des Anfangswerthes beträgt, tritt noch eine Abnahme von 0,1 Proc. auf.

Es sei übrigens nochmals bemerkt (cf. Einleitung), dass die  $TM$  und die  $PM$  nicht in der gleichen Entfernung des Bündels vom Magnetometer gemessen worden sind; bei der Messung der  $PM$  war die Entfernung viel geringer als bei derjenigen der  $TM$ .

Tab. 2. Stab aus Schmiedeeisen, 15 cm lang und 0,6 cm dick. Magnetisirt mit  $W = 0$ .  $PM_{W=0} = 468$ .

$W$	2,5	5	7	10	15	20	25	30	40
$\delta . PM$	+2,0	+2,2	+3,0	+3,6	+3,8	+3,8	+2,5	+2,5	0
$W$	60	80	120	180	250	350			
$\delta . PM$	-1,7	-2,2	-3,7	-4,1	-3,6	-3,3.			

Die kleineren Kräfte wirken also bei dem Eisenstab in der nämlichen Weise, wie bei dem Eisendrahtbündel. Das Maximum der Zunahme beträgt 0,8 Proc., das der Abnahme 0,9 Proc. des  $PM_{W=0}$ .

Tab. 3. Stahlstab, weich, 15 cm lang und 0,275 cm dick. Mit  $W = 0$  magnetisirt.  $PM_{W=0} = 826$ .

$W$	0	1	1,5	2	3,5	5	7	10	13
$i$	632	562	—	505	438	386	334	277	237
$\delta . PM$	0	+1,3	+1,5	+1,8	+2,8	+2,8	+3,9	+3,5	+0,9
$W$	17	21	30	40	50	75	100		
$i$	198	171	130	103	84	59	46		
$\delta . PM$	-1,5	-2,6	-4,8	-5,5	-5,3	-5,0	-4,2.		

Auch auf das  $PM$  dieses Stahlstabes wirken kleinere Kräfte in der gleichen Weise. Das Maximum der Zunahme beträgt 0,5 Proc., das der Abnahme 0,7 Proc. des  $PM_{W=0}$ .

## § 2. Abhängigkeit von dem Werthe der grössten Kraft.

Bei den im ersten Abschnitt mitgetheilten Versuchen wurde nur die kleinere Kraft variiert, die grösste blieb constant. Diese aber war so gross gewählt, dass sie das Eisendrahtbündel und den Eisenstab nahezu mit permanentem Magnetismus überhaupt sättigte, während der Stahlstab noch etwas weiter von der Sättigung entfernt war. Es entsteht daher jetzt die Frage, ob kleinere Kräfte das *PM* der grössten, bis dahin gebrauchten, stets in derselben Weise ändern, sei es nun, dass der Körper noch weit von seiner Sättigung mit permanentem Magnetismus entfernt oder dass diese ganz oder nahezu erreicht ist.

Es wurde daher der Körper durch aufsteigende Kräfte magnetisirt, und jedesmal dann, wenn eine Kraft so oft gewirkt hatte, dass eine Zunahme des *PM* durch sie nicht mehr eintrat, eine Reihe von kleineren Kräften geprüft.

Tab. 4. Bündel von 100 Eisendrähten, 20 cm lang und 0,03 cm dick. Es wurde anfangs magnetisirt mit Strömen von 0,07 Amp. bis auf 0,25 Amp. wachsend [ $W = 100$  bis  $W = 20$ ], später (nach mehrwöchiger Unterbrechung) mit stärkeren Strömen [ $W = 15$  bis  $W = 0$ ], welche bis zu etwa 1 Amp. heraufgingen.<sup>1)</sup>

Die *PM* hatten hierbei folgende Werthe:

<i>W</i>	100	90	80	60	40	20	15	10	3	0
<i>PM</i>	280	314	368	520	681	750	813	720	731	747
<i>PM/i</i>	3,39	3,50	3,68	4,10	3,80	3,36	2,76	1,95	1,62	1,00

Nach  $W = 100, 90$  und  $80$  liessen nun kleinere Kräfte das *PM* ganz ungeändert, erst von  $W = 60$  an übten kleinere Kräfte die in der folgenden Tabelle enthaltenen Wirkungen aus.

Die Kraft  $W = 60$  aber ist dadurch ausgezeichnet, dass mit ihr *PM* der Sättigung zuzustreben beginnt.

1) Nach der Unterbrechung befand sich die Magnetisirungspirale in etwas grösserer Entfernung vom Magnetometer.

$W$	$\delta . PM$							
0	$PM=747$							
3	+ 2,5	$PM=747$						
5	+ 4,3	+ 2,5						
7	—	+ 2,7						
10	+ 7,3	+ 5,5	$PM=731$					
12	—	—	+ 2,0					
15	+ 9,9	+ 8,3	+ 3,0	$PM=720$				
17	—	—	—	+ 1,3				
20	+ 11,4	+ 9,0	+ 5,4	+ 2,2	$PM=813$			
25	—	—	+ 6,0	+ 4,7	+ 2,5			
30	+ 12,1	+ 9,8	—	—	+ 3,5	$PM=750$		
35	—	—	+ 8,6	+ 6,5	+ 5,0	+ 1,8		
40	+ 12,6	+ 11,2	—	—	+ 6,2	+ 3,0	$PM=681$	
45	+ 13,1	+ 12,0	+ 9,0	+ 9,0	—	+ 3,8	+ 1,0	
50	—	—	—	—	+ 8,7	+ 4,5	+ 1,8	
55	+ 12,3	+ 12,1	+ 10,3	+ 9,2	—	+ 4,5	+ 2,1	
60	—	—	—	—	+ 9,0	+ 5,9	+ 3,1	$PM=520$
65	+ 10,3	+ 10,2	+ 8,3	+ 8,0	—	—	—	—
70	—	—	—	—	—	+ 4,5	+ 3,0	+ 0,3
80	+ 6,0	+ 6,1	+ 5,4	+ 5,5	—	+ 4,5	+ 2,7	—
100	+ 2,3	+ 2,1	+ 2,2	+ 2,0	—	+ 1,8	+ 1,4	+ 0,2
130	— 0,9	— 1,3	— 1,0	— 1,0	—	— 0,4	— 0,5	—
160	—	— 2,2	— 2,9	— 2,0	—	— 1,9	— 1,4	— 0,8
200	—	— 3,8	— 3,1	— 3,0	—	— 2,0	— 1,0	— 0,5
250	—	— 3,5	— 3,7	— 2,8	—	— 2,3	— 1,7	— 1,2
300	—	— 3,5	— 3,1	— 3,2	—	— 2,5	—	— 0,5
400	—	— 2,9	— 3,0	— 3,0	—	— 2,0	—	—
500	—	— 2,5	— 2,7	— 2,4	—	— 1,8	—	—

Mit wachsendem  $PM$  nimmt die Aenderung durch eine kleinere Kraft absolut, aber auch procentisch zu. Das Maximum der Zunahme beträgt nach:

$W =$	40	30	20	15	10	3	0
	0,46	0,79	1,11	1,28	1,41	1,62	1,75 Proc.

des jedesmaligen  $PM$ , die grösste Abnahme beträgt dagegen nach:

$W =$	60	40	30	15	10	3
	0,23	0,25	0,33	0,44	0,51	0,51 Proc.,

sie nimmt also in geringerem Verhältniss zu.

Diejenige Kraft, welche das grösste positive  $\delta . PM$  gibt, scheint mit wachsendem  $PM$  etwas zu wachsen, dagegen ist eine Verschiebung der neutralen Kraft und derjenigen, welcher das grösste negative  $\delta . PM$  zugehört, nicht nachweisbar.

Auch nach Erreichung der Sättigung mit permanentem Magnetismus wirken kleinere Kräfte noch in der gleichen



Weise, und es scheint, dass mit der wachsenden Ausdehnung des Gebietes der Kräfte, welche das  $PM$  vergrössern, auch die Maximalzunahme noch weiter wächst.

Tab. 5. Die Drähte des vorhergehenden Bündels wurden in der Mitte entzwei geschnitten, und etwas mehr als die Hälfte derselben in die nämliche Glasröhre gebracht, in welcher sich die ganzen Drähte befunden hatten. Die Drähte waren also jetzt etwas dichter zusammengedrängt. Magnetisirt wurde bei den folgenden Widerständen, wobei die untenstehenden  $PM$  auftraten:

$W$	100	80	60	40	30	20	10	5	0
$PM$	61	76	104	151	181	216	254	273	290
$PM/i$	2,65	2,71	2,89	2,90	2,74	2,40	1,80	1,39	0,90

Der Wendepunkt der  $PM$  liegt also bei  $W=60$  bis  $W=40$ . Nach  $W=100, 80$  und  $60$  war keine Einwirkung kleinerer Kräfte bemerkbar. Bei  $W=40$ , d. h. mit erreichtem Wendepunkt schienen geringe Aenderungen einzutreten, von  $W=30$  an waren sie gut messbar.

$W$	$\delta . PM$				
0	$PM=290$				
5	+ 3,2	$PM=273$			
10	+ 3,6	+ 2,0	$PM=254$		
20	+ 5,1	+ 3,6	+ 2,5	$PM=216$	
30	+ 4,5	+ 3,9	+ 3,0	+ 1,0	$PM=181$
40	+ 3,0	+ 3,0	+ 2,2	+ 1,7	+ 0,6
50	+ 1,4	+ 1,7	+ 1,7	+ 1,4	+ 0,5
60	+ 0,5	+ 0,6	+ 0,9	+ 0,8	+ 0,5
80	- 0,9	- 0,4	- 0,5	+ 0,3	$\pm 0$
100	- 1,4	- 1,1	- 0,7	- 0,3	- 0,3
130	- 1,8	- 1,7	- 1,1	- 0,5	- 1,0
160	- 1,9	- 1,8	- 1,3	- 1,1	- 0,7
220	- 1,8	- 1,3	- 0,9	- 0,9	- 0,5
300	- 1,9	- 1,3	- 0,6	- 0,9	- 0,6
400	- 1,6	- 0,8	- 0,5	- 0,6	-

Die grössten positiven und negativen Werthe von  $\delta . PM$  sind hiernach:

Nach $W =$	Positives Maximum		Negatives Maximum	
	absol.	in % von $PM$	absol.	in % von $PM$
30	0,6	0,33	1,0	0,6
20	1,7	0,80	1,1	0,5
10	3,0	1,18	1,3	0,5
5	3,9	1,43	1,8	0,66
0	5,1	1,76	1,9	0,65



Auch jetzt nimmt das procentische positive Maximum von  $\delta$ .  $PM$  mit wachsendem  $PM$  erheblich zu, während das negative merklich constant bleibt. Die neutrale Kraft ändert sich auch hier mit wachsendem  $PM$  nicht. Dieses Resultat ergab sich ebenfalls bei der aufsteigenden Magnetisirung eines 15 cm langen und 0,175 cm dicken Stahlstabes. Auch begann die Wirkung kleinerer Kräfte mit dem Wendepunkt der  $PM$ . Das Maximum von  $\delta$ .  $PM$  ging aber mit wachsendem  $PM$  nur bis auf 0,1 Proc. desselben, das Minimum nur bis 0,2 Proc. herauf.

Es wurde endlich noch ein Eisenstab aufsteigend magnetisirt, und auch diese Beobachtungen ergaben den Beginn einer merklichen Wirkung kleinerer Kräfte mit dem Eintritt des Wendepunktes der  $PM$ , sowie die constante Grösse der neutralen Kraft bei wachsendem  $PM$ .

Die nun folgende Beobachtungsreihe soll im Besonderen den Nachweis führen, dass eine Wirkung kleinerer Kräfte auch noch dann stattfindet, wenn eine Zunahme des permanenten Momentes durch weitere Steigerung der magnetisirenden Kraft nicht mehr eintritt, nach bisheriger Anschauung also die absolute Sättigung mit  $PM$  erreicht ist.

Tab. 6. Eine grössere Zahl (ca. 100) nur 0,01 cm dicker Eisendrähte, 15 cm lang. Dieselben sind in einer Glasröhre in Paraffin eingebettet. Dieses sehr oft untersuchte Drahtbündel soll später immer als „Drahtbündel in Paraffin“ bezeichnet werden. Dasselbe erreichte die Sättigung mit  $PM$  schon bei einer Stromstärke von weniger als 1 Amp. (bei dem Rheostatenwiderstande  $W = 5$ ). Es wurde nun weiter magnetisirt bei  $W = 3; 2; 1; 0$ , wobei die Stromstärke bis auf 1,4 Amp. anstieg, und jedesmal die Wirkung kleinerer Kräfte beobachtet. (Siehe Tab. 6 folgende Seite.)

Also auch noch dann, wenn bei aufsteigenden Kräften keine Zunahme des  $PM$  mehr stattfindet, wirkt die Einschaltung kleinerer Kräfte in der beschriebenen Weise. (Cf. auch Tab. 4.) Durch Magnetisirung bei  $W = 5$  wird ein  $PM = 763$  erreicht, und es ist nicht möglich, durch vielfache Wiederholung oder durch Steigerung der Kraft ein grösseres  $PM$  zu erhalten. Wohl aber wächst dasselbe noch um

1,6 Proc. durch eine nur  $\frac{1}{3}$  so grosse Kraft. Unter Umständen lässt sich aber auch durch Magnetisirung bei  $W=5$  eine weitere Steigerung des  $PM$  erreichen, nämlich dann, wenn man zuerst  $W=3$  oder eine noch grössere Kraft, die selbst das  $PM$  nicht erhöhte, und dann erst  $W=5$  wirken lässt.

$$PM_{W=5} = PM_{W=3} = PM_{W=2} = PM_{W=1} = PM_{W=0} = 763.$$

$W$	$\delta . PM$ nach Magnetisirung bei				$TM$ (gemessen, wenn $PM$ die Abl. 161 erzeugte)	$i$	$\frac{TM}{i}$
	$W=0$	$W=1$	$W=2$	$W=3$			
0					636	726	0,88
1	+ 1,4				620	646	0,96
2	+ 2,5	+ 0,8			605	582	1,04
3	+ 3,4	+ 1,8	+ 1,1		587	529	1,11
5	+ 5,4	+ 4,3	+ 3,4	+ 2,3	552	447	1,23
10	+ 9,5	+ 8,6	+ 7,2	+ 6,6	469	324	1,45
15	+ 11,5	+ 11,3	+ 10,7	+ 10,2	395	254	1,56
20	+ 12,5	+ 12,5	+ 11,7	+ 11,3	333	209	1,59
25	+ 12,9	+ 12,6	+ 12,1	+ 12,1	280	178	1,57
30	+ 12,7	+ 12,4	+ 12,2	+ 12,0	236	155	1,52
35	+ 12,5	+ 12,2	+ 11,9	+ 12,0	193	136	1,42
40	—	+ 11,8	+ 11,8	+ 11,8	163	122	1,34
50	—	+ 9,5	+ 9,7	+ 9,8	107	100	1,07
65	—	+ 4,4	+ 4,1	+ 4,7	70	80	0,87
80	+ 0,5	+ 0,3	+ 0,3	+ 0,5	51	66	0,77
100	—	— 2,3	— 2,4	— 2,1	38	55	0,69
120	—	— 3,8	— 3,8	— 3,7	30	46	0,65
140	—	— 4,4	—	— 4,4	25	40	0,62
160	— 4,9	— 4,7	— 4,8	— 5,0	21	35	0,60
180	— 4,7	— 5,0	— 4,7	— 4,9	18	31	0,58
210	—	— 4,5	— 4,6	— 4,8	15	27	0,56
250	—	—	—	— 4,5	12	23	0,52
300	—	— 4,0	—	— 4,2	10	19	0,53
400	—	—	—	— 3,3	—	—	—
600	—	— 2,5	—	— 2,4	5	10	0,50
1000	—	—	—	— 1,5	2,7	6	0,45

So ergibt sich das interessante Resultat, dass eine Kraft (etwa  $W=50$ ), welche weit davon entfernt ist, als bis dahin grösste angewendet, das Drahtbündel mit  $PM$  zu sättigen, nach Hervorrufung des Sättigungsmomentes dieses sogar noch steigert, sowie dass eine Kraft (etwa  $W=2$ ), welche als bis dahin grösste das bestehende Sättigungsmoment ungeändert lässt, dasselbe noch vergrössert, wenn man vor ihr eine noch grössere Kraft (etwa  $W=0$ ) einschaltet hat.

Mit zunehmender grösster Kraft  $P$  (aber constantem  $PM$ ) wächst das Maximum von  $\delta . PM$  noch etwas, während

das Minimum sich nicht merklich ändert; es nimmt wesentlich nur die Wirkung derjenigen kleineren Kräfte zu, welche zwischen  $P$  und der das positive Maximum von  $\delta.PM$  erzeugenden liegen.

Die Lage des Maximums von  $\delta.PM$  (1,7 Proc. von  $PM$ ) ist in den vier Reihen constant, ebenso die Lage von  $\delta.PM = 0$  und des Minimums von  $\delta.PM$  (0,66 Proc. von  $PM$ ).

Die Messungen der  $TM$  geschahen, als durch Vergrößerung der Entfernung von Spirale zu Magnetometer die Ablenkung durch  $PM$  von 763 auf 152, also auf  $\frac{1}{5}$  reducirt worden war. Die in der Tabelle aufgeführten  $\delta.PM$  werden also durch Division mit 5 mit den  $TM$  vergleichbar. Wir berechnen dann, in welchem Verhältniss die durch eine Kraft hervorgerufene Aenderung des  $PM$ , die Wirkung, zu dem  $TM$  dieser Kraft, d. h. zu der Ursache steht. Es beträgt:

bei $W = 30$	40	50	65	80	100	120	140	160	
$\delta . PM$	+1,2	+1,4	+1,8	+1,3	+0,2	-1,1	-2,5	-3,5	-4,7
bei $W = 180$	210	250	300	600	1000				
$\delta . PM$	-5,4	-6,4	-7,5	-8,4	-9,6	-11,1 Proc. von $TM$ .			

Die procentische Zunahme zeigt also einen grössten Werth bei  $W = 50$  (während die absolute Zunahme bei  $W = 25$  bis 30 eintritt), die procentische Abnahme aber wächst continuirlich mit abnehmender Kraft.

Der Wendepunkt der  $TM$  liegt nahe bei der gleichen Kraft wie das positive Maximum von  $\delta.PM$ .

### § 3. Wiederholte Wirkung derselben kleineren Kraft.

Eine magnetisirende Kraft muss im allgemeinen öfters zur Wirkung gebracht werden, wenn für die durch sie beabsichtigte Aenderung ein Maximum erzielt werden soll, und häufig sind nicht die Resultate der ersten Wirkung zweier Kräfte, sondern allein die Grenzwerte miteinander vergleichbar.<sup>1)</sup> Vermuthlich verhielt es sich bei unserer Erscheinung ebenso, deshalb liess ich jede der kleineren Kräfte nun mit mehreren Impulsen wirken.

1) C. Fromme, Wied. Ann. 4. p. 76. 1878.

Die folgende Tabelle bezieht sich auf das Drahtbündel in Paraffin (cf. Tab. 6). Dasselbe wurde bei  $W=0$  magnetisirt und dann einer kleineren Kraft viermal unterworfen. Es wurde das Resultat der 1. und der 2. Wirkung für sich, sowie die Summe der 3. und der 4. Wirkung beobachtet.

Tab. 7.  $PM_{W=0} = 802$ . Fig. 2.

$W$	5	10	15	20	25	30	40	50	60
$\delta_1 \cdot PM$	+ 8,5	+11,0	+12,2	+12,3	+12,1	+10,9	+6,2	+1,5	-1,5
$\delta_2 \cdot PM$	+ 1,3	+ 2,1	+ 2,1	+ 1,5	+ 1,3	+ 0,7	-1,3	-2,9	-3,7
$\delta_{3+4} \cdot PM$	+ 0,8	+ 0,7	+ 0,5	$\pm 0$	- 0,3	- 1,1	-2,8	-4,0	-4,1
Summe	+10,6	+13,8	+14,8	+13,8	+13,1	+11,3	+2,1	-5,4	-9,3

$W$	80	100	130	160	200	250	300	400	550
$\delta_1 \cdot PM$	- 3,5	- 4,5	- 5,3	- 4,8	- 4,2	- 3,5	-3,5	-2,7	-2,1
$\delta_2 \cdot PM$	- 3,8	- 3,7	- 3,5	- 2,5	- 2,5	- 2,0	-1,8	-1,2	-0,8
$\delta_{3+4} \cdot PM$	- 4,1	- 4,0	- 3,3	- 3,0	- 2,5	- 2,1	-1,4	-1,0	-1,0
Summe	-11,4	-12,2	-12,1	-10,3	- 9,2	- 7,6	-6,7	-4,9	-3,9

Hiernach befolgt eine zweite, dritte u. s. w. Wirkung einer Kraft das nämliche Gesetz wie die erste: Mit abnehmender Kraft tritt zuerst ein wachsend, dann ein abnehmend positives  $\delta \cdot PM$  auf, schliesslich erscheinen negative  $\delta \cdot PM$ , die zuerst wachsen, dann wieder abnehmen. Die zweite Wirkung gibt jedoch ein erheblich kleineres Maximum von  $\delta \cdot PM$ , als die erste, und auch das grösste negative  $\delta \cdot PM$  ist der Null etwas genähert. Zugleich findet eine Verschiebung der das grösste positive und negative  $\delta \cdot PM$  erzeugenden, sowie der neutralen Kraft nach höheren Werthen statt. Folge dieser Verschiebung ist dann, dass die Aenderung  $\delta_2 \cdot PM$ , welche die zweite Anwendung der Kraft (an  $PM + \delta_1 \cdot PM$ ) hervorbringt, grösser als  $\delta_1 \cdot PM$  ausfallen kann. Dies ist bei  $W=50, 60, 80$  der Fall, nämlich bei den Kräften, welche, je kleiner, desto stärker das  $PM$  vermindern.

Aus dem gleichen Grunde wird verständlich, dass nach viermaliger Einwirkung der Kraft die drei ausgezeichneten, nämlich die den grössten positiven und negativen Werth von  $\delta \cdot PM$ , sowie den Werth Null erzeugenden Kräfte gewach-

sen sind. Das Maximum von  $\delta.PM$  hat wenig, von 1,53 Proc. auf 1,84 Proc., das Minimum erheblich, von 0,66 Proc. auf 1,5 Proc. zugenommen. Indess ist nach vier Einwirkungen offenbar noch kein Grenzwert erreicht. Man liess deshalb in der folgenden Versuchsreihe die Kraft bis 12 mal wirken. In Fig. 2 sind die  $\delta.PM$  der Tab. 7 als Function der Stromstärken (für ein- und viermalige Wirkung) und auch (für viermalige Wirkung) als Function der verschwindenden Momente  $TM$  dargestellt.

Tab. 8. Dasselbe Drahtbündel.  $PM_{W=0} = 802$ .  $i_{W=0} = 499$ .

$W$	3	5	7	10	15	20	25	30	40
$i$	353	294	252	208	161	132	111,5	96,3	76,0
$\delta.PM$ { 1.-4. Wirk.	+ 5,1	+ 9,3	+ 12,7	+ 15,2	+ 15,7	+ 14,7	+ 13,2	+ 11,0	+ 2,4
1.-8. "	+ 5,5	+ 9,5	+ 12,6	+ 14,8	+ 14,9	+ 13,7	+ 10,9	+ 9,1	- 1,5
1.-12. "	—	—	—	—	+ 14,6	—	—	—	- 3,5

$W$	50	60	80	100	130	160	200	250	400
$i$	61,8	53,0	41,0	33,5		26,0	17,1	13,6	8,5
$\delta.PM$ { 1.-4. Wirk.	- 4,8	- 8,9	- 11,6	- 11,7	- 10,9	- 9,8	- 8,5	- 7,6	- 4,9
1.-8. "	- 8,5	- 12,7	- 15,2	- 14,8	- 13,8	- 12,1	- 10,4	- 9,0	- 6,0
1.-12. "	- 10,5	- 14,7	- 16,1	- 16,1	- 14,7	- 13,2	- 10,9	- 9,7	- 6,2

Demnach übt selbst die 9.—12. Anwendung einer Kraft noch eine merkliche Wirkung aus. Während aber die negativen Werthe von  $\delta.PM$  mit wachsender Zahl der Impulse anhaltend steigen, nimmt das positive Maximum schon nach viermaliger Wirkung wieder ab. Nach achtmaliger Wirkung wird es von dem negativen Maximum an Grösse übertroffen. Dieses erreicht nach zwölfmaliger Wirkung 2 Proc. von  $PM$ .

Da etwa bei  $W = 3$  die Sättigung des Drahtbündels mit  $PM$  eintrat, so vermag also eine Kraft ( $W = 80 - 100$ ), welche nur  $\frac{1}{10}$  der sättigenden beträgt und im übrigen genau in derselben Weise wie diese wirkt, bei zwölfmaliger Anwendung das Sättigungsmoment wieder um 2 Proc. zu vermindern, während zu einer Steigerung um nahe den gleichen Betrag eine halb so grosse Kraft viermal anzuwenden ist!

Setzen wir, um die folgende Betrachtung zu vereinfachen, voraus, der Eisenkörper sei durch wiederholte Anwendung einer sehr grossen Kraft  $P$  mit  $PM$  gesättigt. Unterwirft

man ihn dann irgend einer kleineren Kraft  $p$ , so ist die Wirkung derselben mannigfach verschieden, je nach der Grösse der vorher angewendeten  $P$ . Der Einfluss von  $P$  erstreckt sich nun sowohl auf das verschwindende Moment ( $TM$ ) der folgenden kleineren, als auch auf das von dieser zurückgelassene permanente Moment ( $PM$ ).  $TM$  ist, wie ich früher<sup>1)</sup> gefunden habe, gewachsen, nimmt aber bei wiederholter Anwendung der kleineren Kraft wieder ab.  $PM$ , das bei den früheren Versuchen keine merkliche Veränderlichkeit gezeigt hatte, erleidet, wie jetzt gefunden, eine Zu- oder Abnahme, welche durch öftere Anwendung der Kraft oft erheblich grösser wird.<sup>2)</sup>

Die folgenden Beobachtungen sollen nun klarlegen, in welchem Verhältniss die verschwindenden Aenderungen des  $TM$  der kleineren Kraft und die durch sie bewirkten bleibenden Aenderungen des  $PM$  zu einander stehen.

Es wurden für das Drahtbündel der Tab. 8 und am gleichen Tage, an welchem die Beobachtungen der Tab. 8 angestellt waren, auch die verschwindenden Momente beobachtet. Das Drahtbündel befand sich dabei in drei verschiedenen Entfernungen vom Magnetometer, je nach der Grösse der kleineren Kraft. Die Ablenkungen durch das  $PM_{W=0}$  betrugen in denselben 183,6.444,0.797,0. Nach Wirkung von  $W=0$  wurde mit einer kleineren Kraft viermal magnetisirt, und das  $TM$  beim 1. und beim 4. Impulse gemessen.

Tabelle 9.

$W$	3	5	7	10	15	20	25	30	40
$PM_{W=0}$	183,6							444,0	
$TM_1$	632,3	573,5	521,5	446,6	348,1	271,5	212,0	383,1	235,6
$TM_4$	630,5	568,8	512,0	435,0	334,2	257,0	197,9	350,5	208,8
$W$	50	60	80	100	130	160	200	250	400
$PM_{W=0}$	444,0						797,0		
$TM_1$	166,0	129,3	88,7	68,0	49,6	39,3	55,2	43,0	25,5
$TM_4$	147,0	115,7	80,7	62,1	46,1	36,9	52,5	41,5	25,2

1) C. Fromme, Wied. Ann. 4. p. 76. 1878.

2) Ob übrigens  $TM$  nach hinreichend häufiger Anwendung der

Die folgende Zusammenstellung enthält die Unterschiede  $TM_1 - TM_2 = \delta.TM$ , die durch viermalige Anwendung der Kraft hervorgerufene Aenderung des  $PM_{W=0} = \delta.PM$ , die des ganzen magnetischen Moments  $\delta.GM$  — wo also  $GM = TM + PM$  — und endlich  $\delta.PM$  ausgedrückt in Procenten von  $TM$ .

$W$	3	5	7	10	15	20	25	30	40
$PM_{W=0}$	183,6								444,0
$\delta.PM$	+ 1,0	+ 1,7	+ 3,0	+ 3,1	+ 3,8	+ 3,7	+ 3,1	+ 5,9	+ 1,0
$\delta.TM$	- 1,8	- 4,7	- 9,5	- 11,6	- 13,9	- 14,5	- 14,3	- 32,6	- 26,8
$\delta.GM$	- 0,8	- 3,0	- 6,5	- 8,5	- 10,1	- 10,8	- 11,2	- 26,7	- 25,8
$\frac{\delta.PM}{TM} \cdot 100$	+ 0,1	+ 0,3	+ 0,6	+ 0,7	+ 1,1	+ 1,5	+ 1,5	+ 1,7	+ 0,5

$W$	50	60	80	100	130	160	200	250	400
$PM_{W=0}$	444,0						797,0		
$\delta.PM$	- 3,0	- 4,8	- 6,5	- 6,3	- 5,9	- 5,3	- 8,7	- 7,3	- 5,7
$\delta.TM$	- 19,0	- 13,6	- 8,0	- 5,9	- 3,5	- 2,4	- 2,7	- 1,5	- 0,3
$\delta.GM$	- 22,0	- 18,4	- 14,5	- 12,2	- 9,4	- 7,7	- 11,4	- 8,8	- 6,0
$\frac{\delta.PM}{TM} \cdot 100$	- 2,0	- 4,1	- 8,0	- 10,1	- 13,0	- 14,3	- 16,7	- 18,0	- 23,0

Rechnet man die bei  $PM = 444,0$  beobachteten  $\delta.TM$  auf  $PM = 183,6$  um, so erhält man für  $W = 30; 40; 50$ ; die  $\delta.TM$ : 13,5. 11,1. 7,9. Das Maximum der  $\delta.TM$  liegt also offenbar bei  $W = 20-25$ , d. h. bei einer etwas kleineren Kraft, als das Maximum der positiven  $\delta.PM$ . Das Verhältniss  $\delta.TM/\delta.PM$  wächst anfangs mit abnehmender Kraft ins negativ unendliche, welcher Werth bei der neutralen Kraft erreicht wird, springt ins positiv unendliche und nimmt dann continuirlich ab. Während also anfangs, nämlich bis zur neutralen Kraft, ein wachsender und der bei weitem grössere Bruchtheil der Wirkung verschwindend war, fällt dieser nach Unterschreitung der neutralen Kraft rasch

Kraft  $p$  stets wieder genau den gleichen Werth annimmt, welches auch die grössere Kraft  $P$  gewesen sein mag, scheint nach den jetzigen Erfahrungen nicht so ganz sicher, da doch  $PM$  unter Umständen nicht unbedeutend durch die kleinere Kraft geändert wird und, wie Wied. Ann. 4. gezeigt, die Grösse des  $TM$  von der des  $PM$  abhängt.



zu Gunsten des bleibenden Theils ab, sehr bald ist der letztere der grössere, und endlich tritt allein eine permanente Aenderung auf. Die Aenderung von  $PM$ , ausgedrückt in Procenten von  $TM$ , folgt wieder dem am Ende des vorigen Abschnitts ausgesprochenen Gesetz. Sie geht bei viermaliger Wirkung der Kraft bis zu 23 Proc. des  $TM$  herauf, es beträgt also dann die bleibende Wirkung der Kraft etwa  $\frac{1}{4}$  der vorübergehenden.

Weitere Beobachtungen wurden an dem 15 cm langen, 0,275 cm dicken Stahlstabe der Tab. 3 angestellt.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate derselben und ist nach dem vorigen ohne weiteres verständlich. Grösste Kraft war wieder  $W = 0$ , die kleinere Kraft wurde viermal angewandt. (Siehe Tab. 10 folgende Seite.)

Bei diesem Stahlstab bringt schon die zweite Anwendung der Kraft nur eine Abnahme des permanenten Moments hervor, die Periode positiver  $\delta.PM$  findet sich nur bei der 1. Wirkung. Infolge dessen nimmt das Maximum der positiven  $\delta.PM$ , das nach einmaliger Wirkung 0,4 Proc. des  $PM$  beträgt, bei wiederholter Anwendung der Kraft sofort ab und ist nach der 4. Wirkung auf 0,2 Proc. gefallen, während dagegen das grösste negative  $\delta.PM$  von 0,7 Proc. auf 1,4 Proc. gestiegen ist.

Bezüglich des Verhältnisses, in welchem  $\delta.TM$  und  $\delta.PM$  stehen, ergibt sich das gleiche Resultat wie bei dem Drahtbündel.

Die Zunahme von  $PM$  beträgt nach viermaliger Wirkung der Kraft höchstens 0,4 Proc. des  $TM$  (bei dem Drahtbündel Tab. 9 1,7 Proc.) und die Abnahme scheint schon bei  $W = 130$  ein Maximum von 15—16 Proc. zu erreichen.

Da mit viermaliger Anwendung der Kraft offenbar das Maximum der Wirkung noch nicht erreicht war, so liess man später die Kraft mit 8 Impulsen wirken. Es war dann  $PM_{W=0} = 826$ .  $i_{W=0} = 632$ . Fig. 3.



Tabelle 10.

W	$\delta . PM$				$TM_1$	$\delta . TM$	$\delta . PM$	$\delta . GM$	$\frac{\delta . PM}{TM} \cdot 100$
	1. Wirkung	2. Wirkung	3. + 4. Wirk.	1. - 4. Wirk.					
$PM_{W=0} = 813$									
1	+1,0	0	0	+1,0	479,0	-3,3	+0,8	-3,0	$\pm 0,0$
2	+2,3	-0,2	-0,3	+1,8	450,2	-3,5	$\pm 0$	-3,5	$\pm 0,0$
3,5	+2,8	-0,2	-0,9	+1,7	412,5	-5,0	+0,5	-4,5	$\pm 0,1$
5	+2,8	-0,4	-1,3	+1,1	378,0	-4,8	+1,0	-3,8	$\pm 0,3$
7	+3,3	-0,3	-1,3	+1,7	337,6	-6,6	+1,4	-5,2	$\pm 0,4$
10	+3,5	-0,9	-1,8	+0,8	283,6	-12,5	+1,0	-11,5	$\pm 0,4$
13	+2,6	-1,0	-1,5	+0,1	231,6	-12,6	-0,2	-12,8	$\pm 0,1$
17	+0,1	-3,1	-2,3	-5,3	178,3	-12,3	-2,2	-14,5	$\pm 1,3$
21	-2,4	-2,5	-2,6	-7,5	142,0	-12,1	-1,9	-14,0	$\pm 1,5$
25	-3,0	-2,6	-3,4	-9,0	115,0	-9,4	-3,2	-12,6	$\pm 3,0$
30	-4,0	-3,1	-3,3	-10,4	94,4	-6,7	-4,3	-11,0	$\pm 4,9$
35	-5,0	-3,3	-2,9	-11,2	79,8	-4,6	-5,2	-9,8	$\pm 7,0$
42	-5,3	-3,1	-2,8	-11,2	65,6	-3,4	-4,3	-7,7	$\pm 7,0$
$PM_{W=0} = 610$									
50	-5,5	-3,0	-2,4	-10,9	88,5	-5,3	-7,0	-12,3	$\pm 8,4$
60	-5,8	-2,7	-2,1	-10,6	72,5	-3,3	-7,5	-10,8	$\pm 10,9$
75	-5,1	-2,9	-2,0	-10,0	57,5	-1,8	-6,7	-8,5	$\pm 12,0$
90	-5,0	-2,2	-1,6	-8,8	47,6	-1,8	-5,8	-7,6	$\pm 12,6$
110	-4,2	-1,8	-1,5	-7,5	38,6	-1,1	-5,0	-6,1	$\pm 13,3$
130	-3,7	-1,5	-1,0	-6,2	32,3	-0,3	-5,0	-5,3	$\pm 15,6$
150	-3,7	-1,9	-1,3	-6,9	27,9	-0,9	-4,1	-5,0	$\pm 14,6$
180	-3,2	-1,3	-0,7	-5,2	21,7	$\pm 0$	-3,2	-3,2	$\pm 14,8$
190	-3,2	-1,3	-0,7	-5,2	21,7	$\pm 0$	-3,2	-3,2	$\pm 14,8$
250	-1,4	-1,0	-0,6	-3,0	16,2	$\pm 0$	-2,5	-2,5	$\pm 15,6$
350	-1,6	-0,6	-0,7	-2,9	11,5	$\pm 0$	-1,7	-1,7	$\pm 15,0$

Tabelle 11.

$W$	1	1,5	2	3,5	5	7	10	18
$\delta$	562	—	505	438	386	334	277	237
1. Impuls	+1,3	+1,5	+1,8	+2,8	+2,8	+3,9	+3,5	+0,9
2.—8. Imp.	+0,2	-1,0	-0,9	-3,5	-3,5	-4,4	-6,4	-7,7
1.—8. Imp.	+1,5	+0,5	+0,9	-0,7	-0,7	-0,5	-2,9	-6,8

$W$	17	21	30	40	50	75	100
$\delta$	198	171	130	103	84	59	46
1. Impuls	-1,5	-2,6	-4,8	-5,5	-5,3	-5,0	-4,2
2.—8. Imp.	-9,0	-9,3	-8,2	-7,9	-6,7	-5,0	-3,9
1.—8. Imp.	-10,5	-11,9	-13,0	-13,4	-12,0	-10,0	-8,1

Die neutrale Kraft liegt also nach acht Impulsen erheblich höher, als nach vier; doch finden sich kleine positive Aenderungen von  $PM$  immer noch bei den der grössten Kraft nahe liegenden Kräften. Die Abnahme von  $PM$  erreicht jetzt 1,6 Proc., sie wächst aber bei folgenden Impulsen immer noch etwas an. Es möge angefügt werden, dass bei mehreren anderen Stahlstäben nach achtmaliger Wirkung der kleineren Kräfte das  $PM$  der grössten nur eine Abnahme zeigte.

Bei einem weichen Eisenstab wirkt die wiederholte Anwendung einer kleineren Kraft wie bei den Eisendrahtbündeln. Ein Stab von 17 cm Länge und 0,6 cm Dicke gab nach achtmaliger Magnetisirung durch eine kleinere Kraft maximale  $\delta.PM$  von +1,7 und -3,3 Proc. Hier war also die mögliche Abnahme von  $PM$  etwa doppelt so gross als die Zunahme, während einmalige Wirkung das umgekehrte Resultat, nämlich +1,7 und -0,7 Proc. gab.

#### § 4. Wirkung zweier aufeinander folgender kleinerer Kräfte

a) Beide Kräfte sind von beliebiger Grösse. Es werde zuerst der Körper einer gewissen grössten Kraft ( $W=0$ ), sodann einer beliebigen kleineren Kraft  $p$  und endlich irgend einer der Kräfte  $\pi \geq p$  unterworfen. Jede Kraft wurde nur einmal angewandt.

Tabelle 12.

Drahtbündel in Paraffin.  $PM_{W=0} = 802$ . Die Kräfte  $p$  waren:  $W = 5; 30; 60; 200$ . Dieselben änderten (zweite Ver-

ticalreihe) das  $PM_{W=0}$  um  $+8,5$ ,  $+10,9$ ,  $-1,5$ ,  $-4,2$ , sodass die Kräfte  $\pi$  resp. die  $PM = 810,5$ ,  $812,9$ ,  $800,5$ ,  $797,8$  vorhanden. Die Aenderungen, welche die  $\pi \approx p$  diesen  $PM$  zfügten, finden sich in der 3.—6. Reihe.

$W$	$\delta . PM_{W=0}$	$\delta . PM_{W=5}$	$\delta . PM_{W=30}$	$\delta . PM_{W=60}$	$\delta . PM_{W=200}$
5	+ 8,5	+ 1,5			
10	+11,0	+ 6,5			
15	+12,2	+ 9,2			
20	+12,3	+ 9,8			
25	+12,1	+10,1			
30	+10,9	+10,0	+0,9		
35	—	—	+0,8		
40	+ 6,2	+ 5,7	$\pm 0$		
50	+ 1,3	+ 1,1	-2,6		
60	- 1,5	- 2,0	-3,5	-3,4	
70	—	—	—	-4,1	
80	- 3,5	- 4,5	-4,8	-4,1	
100	- 4,5	- 5,2	-4,5	-4,2	
130	- 5,3	- 5,4	-4,7	-4,0	
160	- 4,8	- 5,0	-4,2	-3,2	
200	- 4,2	- 4,4	-3,7	-2,8	-2,5
220	—	—	—	—	-2,1
250	- 3,5	—	—	—	-2,0
300	- 3,5	—	—	—	-1,9
400	- 2,7	- 3,1	-2,6	-1,9	-1,2
550	- 2,1	—	—	—	—

Die Wirkung der Kraft  $\pi$  auf  $PM_{W=0} + \delta . PM_{W=0}$  hängt von  $\pi$  in derselben Weise ab, wie die Wirkung von  $p$  auf  $PM_{W=0}$  von  $p$  abhängt; nur zieht sich mit abnehmendem  $p$  das Gebiet der positiven  $\delta . PM$  immer mehr zusammen, indem zugleich ihr Maximum kleiner wird, und es verschwindet ganz, sobald oder wohl noch bevor  $p$  gleich der neutralen Kraft geworden ist. Bei weiter abnehmendem  $p$  verschwindet auch das Gebiet der wachsend negativen  $\delta . PM$ , sodass, wenn  $p$  durch  $W = 200$  dargestellt ist,  $\delta . PM$  mit abnehmendem  $\pi$  nur noch abnimmt.

Im allgemeinen ist die Wirkung einer Kraft  $\pi$  geringer, wenn ihr schon eine andere Kraft  $p$  vorher gegangen war. Nur in der Nähe der neutralen Kraft kann auch das Umgekehrte eintreten, ganz entsprechend dem bei der wiederholten Wirkung der nämlichen Kraft Beobachteten.

Bei einer anderen Versuchsreihe wurde dasselbe Drahtbündel zuerst bei  $W = 0$  magnetisirt ( $PM_{W=0} = 785,0$ ), dann bei  $W = 15$  oder bei  $W = 120$ , und endlich bei irgend einem

Widerstand  $0 < W < \infty$ . Der Unterschied gegen die vorige Reihe liegt also nur darin, dass die Kraft  $\pi$  sowohl kleiner als grösser wie  $p$  war.

Tabelle 13.

$PM_{W=0} = 785,0$  wird durch Magnetisirung bei  $W = 15$  auf  $PM_{W=15} = 797,3$ , durch Magnetisirung bei  $W = 120$  auf  $PM_{W=120} = 779,6$  gebracht. Magnetisirung bei einem der folgend verzeichneten Widerstände änderte das  $PM$  dann um die beistehenden Werthe.

$W$	0	3	5	7	10	12	15	20	30	40
$\delta.PM_{W=15}$	-12,3	-7,5	—	-3,2	—	-1,8	+1,8	+3,5	+5,1	+1,6
$\delta.PM_{W=120}$	+5,4	—	+12,6	—	+15,6	—	+16,2	+16,1	+13,5	+7,1

$W$	60	80	90	100	120	140	150	180	250	
$\delta.PM_{W=15}$	-4,0	—	-4,8	—	-4,7	—	-4,2	—	—	
$\delta.MP_{W=120}$	-1,2	-2,9	—	-3,4	-3,2	-2,7	—	-2,3	-1,7	

Das durch  $W = 15$  vergrösserte  $PM$  wird also durch Kräfte von  $W = 0$  bis  $W = 12$  in abnehmendem Maasse vermindert, durch Kräfte zwischen  $W = 15$  und  $W = 40$  zuerst in zunehmendem, dann in abnehmendem Maasse vergrössert, und durch noch kleinere Kräfte zuerst wieder zu-, dann abnehmend geschwächt. Das Verhalten der Kräfte, welche kleiner als  $W = 15$  oder diesem höchstens gleich sind, bestätigt den aus Tab. 12 gezogenen Schluss.  $PM_{W=15}$  wird also durch zwei Kräfte nicht geändert: die eine, zwischen  $W = 40$  und  $W = 60$  liegende, ist der neutralen Kraft für  $PM_{W=0}$  etwa gleich, die andere liegt zwischen  $W = 12$  und  $W = 15$ .

Das durch  $W = 120$  geschwächte  $PM$  verhält sich gegen eine folgende Kraft zwischen  $W = 0$  und  $W = \infty$  qualitativ ebenso, wie wenn  $W = 120$  gar nicht gewirkt hätte; es ist nur das positive Maximum von  $\delta.PM_{W=120}$  etwas grösser und das negative etwas kleiner, als das von  $\delta.PM_{W=0}$ .

Wir bestimmen weiter die Aenderung, welche  $PM_{W=0}$  durch die beiden aufeinander folgenden Kräfte  $p$  ( $W = 15$ , resp. 120) und  $\pi$  ( $0 < W < \infty$ ) zusammen erleidet. Man er-

hält dieselbe durch Addition von 12,3 zu  $\delta \cdot PM_{W=15}$ , resp. durch Subtraction von 5,4 von  $\delta \cdot PM_{W=120}$ .

Tabelle 13<sub>a</sub>.

$\pi : W =$	0	3	5	7	10	12	15	20	30	40
$\delta \cdot PM_{W=0}$										
$p : W = 15$	0	+4,5	—	+9,4	—	+11,5	+13,9	+15,7	+17,1	+13,6
$p : W = 120$	0	—	+8,3	—	+10,9	—	+11,3	+11,5	+8,5	+2,5
$\pi : W =$	60	80	90	100	120	140	150	180	250	
$\delta \cdot PM_{W=0}$										
$p : W = 15$	+8,7	—	+7,9	—	+7,1	—	+7,8	—	—	
$p : W = 120$	—6,2	—7,8	—	—8,0	—8,0	—7,5	—	—7,0	—6,7	

Ist also  $p$  durch  $W=15$  dargestellt, so besteht die Aenderung des  $PM_{W=0}$  durch  $p$  und  $\pi$  stets in einer Zunahme, die am grössten bei  $W=30$  und am kleinsten bei  $W=120$  ist. Dabei ist für Kräfte  $\pi$ , welche zwischen  $W=0$  und  $W=12$  liegen, die Wirkung kaum eine andere, als ohne Einschaltung von  $p$ . Ist aber  $p$  durch  $W=120$  dargestellt, so wird  $PM_{W=0}$  durch  $p$  und  $\pi$  mit abnehmendem  $\pi$  zuerst zunehmend, dann abnehmend vergrössert, darauf ebenso verringert, und dabei ist die Zunahme zuerst etwa ebenso gross, dann kleiner, die Abnahme dagegen grösser, als wenn nur  $\pi$  allein (einmal) gewirkt hätte.

Wir können also die Resultate folgendermaassen zusammenfassen:

Ist das  $PM_{W=0}$  durch eine kleinere Kraft  $p$  ( $W=15$  oder 120) geändert worden, so verhält sich das geänderte  $PM$  gegen folgende Kräfte  $\pi$  (zwischen  $W=0$  und  $W=\infty$ ) qualitativ gerade so, wie  $PM_{W=0}$ , nach  $W=120$  von den grössten Kräften an, nach  $W=15$  erst von  $W=15$  an. Die Gesamtänderung des  $PM_{W=0}$  durch  $p$  und  $\pi$  ist von der zuletzt angewendeten Kraft  $\pi$  allein nur dann bestimmt, wenn diese erheblich grösser als die zwischengeschaltete  $p$  ( $W=120$ ) oder wenigstens etwas grösser ( $W=15$ ) ist. Ist  $\pi$  dagegen kleiner oder beinahe ebenso gross wie  $p$ , so ist die Aenderung des  $PM_{W=0}$  von beiden Kräften abhängig.

Es soll endlich noch ausführlicher die Frage beantwortet

werden, ob die Reihenfolge, in welcher zwei kleinere Kräfte  $P$  und  $p$  auf  $PM_{W=0}$  wirken, von Einfluss auf die Aenderung des  $PM$  ist. Auch zu diesen Versuchen diente das Drahtbündel in Paraffin.

Tabelle 14.

$PM_{W=0} = 802$ . Auf dasselbe wirken nacheinander in der Folge  $Pp$  oder  $pP$  die kleineren Kräfte  $P$  und  $p$ , wo  $P > p$ .

Kraft	$W$	$PM$	$W$	$PM$	$W$	$PM$	$W$	$PM$	$W$	$PM$	$W$	$PM$	$W$	$PM$
$p$	100	797,0	25	814,2	5	810,4	10	813,7	15	815,0	35	810,0	45	804,5
$P$	15	812,8	15	813,8	3	808,0	5	810,4	10	814,0	25	812,0	35	806,0
$P$	15	814,2	15	815,0	3	806,7	5	810,8	10	813,9	25	813,6	35	809,9
$p$	100	809,2	25	820,0	5	810,5	10	817,1	15	819,5	35	813,8	45	807,2
$p$	60	799,6	80	797,8	120	797,1	200	798,1	400	799,4	80	797,5		
$P$	45	799,9	60	795,6	80	794,0	120	794,3	200	796,4	35	806,4		
$P$	45	804,7	60	800,0	80	797,6	120	797,1	200	798,0	35	809,5		
$p$	60	800,4	80	795,8	120	794,0	200	794,5	400	796,5	80	804,8		

Diese Versuche zerfallen in drei Gruppen: entweder vergrössern  $P$  und  $p$  beide das  $PM_{W=0}$ , oder sie schwächen es beide, oder es übt  $P$  eine vergrössernde,  $p$  aber eine schwächende Wirkung aus.

Die Tabelle zeigt nun, dass, wenn  $P$  und  $p$  beide das  $PM_{W=0}$  erhöhen, die grössere Zunahme durch die Reihenfolge  $Pp$  der Kräfte erzielt wird, dass dagegen die Reihenfolge keinen Einfluss ausübt, wenn beide das  $PM_{W=0}$  schwächen. Im letzteren Falle ist zwar die schwächende Wirkung jeder der beiden Kräfte kleiner, wenn die andere zuvor schon gewirkt hat, aber dieses Minus ist — innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler — bei  $P$  und  $p$  nicht verschieden. Dagegen ist bei Kräften  $P$  und  $p$ , von denen jede einzelne das  $PM_{W=0}$  erhöht, die Zunahme durch  $P, p$  schon grösser, als die durch  $P$  allein, und das auf  $p$  folgende  $P$  führt bei den grössten Kräften sogar wieder eine Abnahme herbei.

Wenn jedoch  $P$  das  $PM_{W=0}$  erhöht und  $p$  es verringert, dann ergibt die Combination  $p, P$  ein grösseres  $PM$  als  $P, p$ . Eine Ausnahme kann diese Regel nur dann erleiden, wenn  $P$  und  $p$  der neutralen Kraft nahe liegen ( $W = 45$  und  $60$ ).

b) Die eine Kraft ist der neutralen gleich. — Ein besonderes Interesse beansprucht der Fall, wo eine der beiden Kräfte, und zwar die zuerst angewendete, der neutralen Kraft gleich ist.

Diese hinterlässt keine, an der Grösse des permanenten Momentes messbare Spur ihrer Wirkung, und deshalb könnte man vermuthen, dass eine der neutralen folgende Kraft ganz ebenso wirken wird, wie wenn sie unmittelbar auf  $W=0$  gefolgt wäre.

Die nachstehende Tabelle bezieht sich auf das Drahtbündel in Paraffin. Das  $PM_{W=0} = 802$  erfuhr keine Aenderung durch Magnetisirung bei  $W=53$ . Man liess nun irgend eine Kraft entweder direct nach  $W=0$  oder erst nach Einschaltung von  $W=53$  wirken.

Tabelle 15.

$W$	5	10	15	20	25	30	40	50
$\delta . PM_{W=0}$	+8,2	+11,8	+12,6	+13,0	+12,5	+11,0	+6,0	+1,4
$\delta . PM_{W=0,53}$	+7,7	+10,4	+10,5	+10,3	+9,3	+7,7	+1,9	-2,3

$W$	60	80	100	130	160	200	300
$\delta . PM_{W=0}$	-1,5	-4,0	-5,0	-4,6	-4,5	-3,9	-3,5
$\delta . PM_{W=0,53}$	-4,1	-4,5	-4,4	-4,0	-3,3	-2,7	-2,1

$W=53$  hatte nur einmal gewirkt. Bei wiederholter Wirkung dieser Kraft würde eine Abnahme von  $PM_{W=0}$  eingetreten sein. Soll also die eingeschaltete Kraft öfters angewendet werden, ohne dass doch schliesslich eine Aenderung von  $PM_{W=0}$  eingetreten ist, so muss man sie etwas grösser wählen. Bei den folgenden Versuchen wurde sechsmal bei  $W=40$  magnetisirt. Es nahm dann  $PM$  beim ersten Impuls zu, die Zunahme wurde aber durch die folgenden Impulse wieder aufgehoben. (Cf. Tab. 7.)

Tabelle 16.

$W$	15	25	30		60	
			1 mal	6 mal	1 mal	6 mal
$\delta . PM_{W=0}$	+13,2	+12,0	+11,4	+9,5	-1,0	-11,0
$\delta . PM_{W=0,40}$	+7,6	+4,9	+3,2	+4,0	-1,6	-5,5

In zwei Fällen war also die der neutralen folgende Kraft nicht einmal, sondern sechsmal zur Anwendung gebracht. Bei den Versuchen der folgenden Tabelle ging man, um jedenfalls eine Grenze der Wirkung zu erreichen, bis zu 17maliger Anwendung herauf.

Tabelle 17.

$W$	15			25			50		
	1 mal	9 mal	17 mal	1 mal	9 mal	17 mal	1 mal	9 mal	17 mal
$\delta. PM_{W=0}$	+13,0	+14,2	+13,4	+13,0	+11,5	+ 9,0	+1,5	-10,0	-13,0
$\delta. PM_{W=0,40}$	+ 7,5	+11,0	+10,0	+ 4,9	+ 7,5	+ 6,0	-1,2	- 6,0	- 8,5

$W$	100			130		
	1 mal	9 mal	17 mal	1 mal	9 mal	17 mal
$\delta. PM_{W=0}$	- 4,8	-16,1	-17,7	- 4,7	-13,9	-15,2
$\delta. PM_{W=0,40}$	- 2,0	- 5,2	- 5,9	- 2,0	- 4,0	- 4,0

Wir entnehmen zunächst der Tab. 15, dass auch nach Einschaltung der neutralen Kraft die  $\delta. PM$  mit abnehmender Kraft  $p$  zuerst wachsend, dann abnehmend positiv sind, dann ins Negative wachsen und sich endlich wieder der Null nähern. Doch ist das positive und negative Maximum kleiner, und die die Maxima erzeugenden Kräfte, sowie die neutrale Kraft sind grösser geworden. Während dieselben, auf  $PM_{W=0}$  wirkend, bei  $W = 15 - 25$ ,  $W = 100 - 130$ ,  $W = 53$  lagen, erscheinen sie nach Magnetisirung bei  $W = 53$  auf  $W = 10 - 20$ ,  $W = 80 - 100$ ,  $W = 40 - 50$ . Eine Verschiebung in dem gleichen Sinne hat sich aber auch bei der wiederholten Wirkung einer und derselben Kraft (3. Abschnitt) ergeben.

Während nun, wenn die neutrale Kraft durch einmalige Magnetisirung bei  $W = 53$  dargestellt ist, die Unterschiede der  $\delta. PM$  sich noch in ziemlich engen Grenzen halten, so treten dagegen erheblichere Unterschiede in den Tabellen 16 und 17 auf, wo  $W = 40$  sechsmal eingeschaltet war. Nach Einschaltung dieser Kraft, obwohl sie nach sechsmaliger Wirkung das  $PM_{W=0}$  gänzlich ungeändert liess, erscheinen die  $\delta. PM$  zum Theil erheblich reducirt. Die Unterschiede zwischen den  $\delta. PM_{W=0}$  und den  $\delta. PM_{W=0,40}$  verschwinden



auch dann nicht, wenn man die Kraft sehr oft anwendet. Sie werden dadurch wohl etwas kleiner bei solchen Kräften, die das  $PM_{W=0}$  vergrössern, aber bei denen, welche das  $PM_{W=0}$  schwächen, werden sie noch erheblicher.

Das Resultat dieser Versuche ist demnach, dass die Einschaltung der neutralen Kraft die Aenderung des  $PM_{W=0}$  durch eine folgende vermindert; Ausnahmen hiervon können nur bei solchen Kräften eintreten, welche der neutralen nahe liegen.

Das permanente Moment ist, ohne dass seine Grösse sich änderte, stabiler geworden, vornehmlich gegenüber solchen kleinen Kräften, die es zu schwächen suchen.

§ 5. Wirkung vieler aufeinander folgender Kräfte, welche von der maximalen Kraft bis zur Null abnehmen und wieder bis zur maximalen wachsen.

Während bei den bisher geschilderten Versuchen der Eisenkörper höchstens zwei aufeinander folgenden kleineren Kräften unterworfen war, bringen wir jetzt eine grössere Anzahl kleinerer Kräfte hintereinander in solcher Reihenfolge zur Wirkung, dass das permanente Moment einen Kreisprocess beschreibt. Das ist der Fall, wenn man von der maximalen Kraft ausgehend, nach und nach bis zu verschwindenden Kräften herab- und dann wieder bis zur maximalen aufsteigt.

Die folgende Tabelle bezieht sich auf das Drahtbündel in Paraffin und enthält unter den Rheostatenwiderständen die bezüglichen  $PM$ , welche in der ab- und aufsteigenden Reihe der Kräfte beobachtet wurden. Fig. 4.

Tabelle 18.

$W$	0	3	5	7	10	12	15	17	20
$PM_{\text{absteig.}}$	800,0	805,5	809,3	812,8	817,9	819,2	821,9	823,1	825,0
$PM_{\text{aufsteig.}}$	800,0	804,7	807,0	809,0	812,0	813,0	815,3	816,3	817,5

$W$	22	25	30	35	40	50	60	80	100
$PM_{\text{absteig.}}$	825,9	827,0	828,7	829,0	828,2	826,5	824,8	823,0	822,5
$PM_{\text{aufsteig.}}$	—	820,2	821,5	—	821,5	820,9	820,9	821,2	821,5

$W$	130	160	200	250	300	400	500	700	1000
$PM_{\text{absteig.}}$	821,9	821,6	821,5	821,5	821,5	821,5	821,8	821,7	821,8
$PM_{\text{aufsteig.}}$	—	822,0	821,9	—	822,0	821,9	821,9	821,9	821,8

Es nimmt also bei absteigenden Kräften  $PM$  zu und erreicht bei  $W=30-35$  ein Maximum, welches das  $PM_{W=0}$  um 3,6 Proc. übertrifft; dann nimmt es bis  $W=130$  wieder um 0,9 Proc. ab und bleibt von da an constant.

Bei wieder aufsteigenden Kräften ändert es sich auch fast gar nicht bis  $W=30^1)$ , dann nimmt es ab und erreicht bei  $W=0$  wieder den Anfangswerth. 800,0 war das in dem Drahtbündel überhaupt inducirbare  $PM$ , wenn das Zurückgreifen auf kleinere Kräfte ausgeschlossen ist. Durch Anwendung successiv kleinerer Kräfte bis  $W=130$  oder  $W=\infty$  kann dasselbe aber noch um 2,7 Proc. und, wenn man nur bis  $W=30$  geht, sogar um 3,6 Proc. vergrößert werden. Dagegen wurde durch geeignet häufige Anwendung einer und derselben Kraft eine Zunahme von höchstens 2 Proc. erreicht. [Tab. 8.  $W=15$ . (4 mal)].

Diejenigen Kräfte, welche bei unmittelbarer Wirkung auf  $PM_{W=0}$  dasselbe schwächen, vermindern in der absteigenden Reihe zum Theil das  $PM$  auch bei der jetzigen Versuchsanordnung in geringem Maasse, zum Theil sind sie ohne jede Wirkung. In der aufsteigenden Reihe aber scheinen solche Kräfte fast gar nicht auf  $PM$  zu wirken. Man kann also durch Magnetisirung mit allmählich abnehmenden Kräften das permanente Moment in einen solchen Zustand versetzen, dass es trotz seiner das normale Sättigungsmoment um 2,7 Proc. übertreffenden Grösse durch ein weites Gebiet kleiner Kräfte keine Aenderung erleidet.

Die Tab. 19 bezieht sich auf den 0,275 cm dicken Stahlstab. Fig. 5.

1) Wahrscheinlich findet doch von  $W=100$  bis  $W=50$  eine kleine Abnahme und von  $W=50$  bis  $W=40$  eine kleine Zunahme statt. Cf. die folgenden Tabellen.

Tabelle 19.

$W$	0	1	2	3,5	5	7	10	13
$i$	632	562	505	438	386	334	277	237
$PM_{\text{absteig.}}$	$\begin{smallmatrix} 800 + \\ 29,2 \end{smallmatrix}$	30,9	31,8	32,7	33,0	33,0	33,0	31,9
$PM_{\text{aufsteig.}}$	$\begin{smallmatrix} 800 + \\ 29,2 \end{smallmatrix}$	27,8	27,0	26,5	26,0	25,2	24,2	23,5

$W$	17	21	25	30	40	50	60	75
$i$	198	171	—	130	108	84	—	59
$PM_{\text{absteig.}}$	$\begin{smallmatrix} 800 + \\ 30,1 \end{smallmatrix}$	28,5	27,0	25,7	24,8	24,2	24,0	23,8
$PM_{\text{aufsteig.}}$	$\begin{smallmatrix} 800 + \\ 22,6 \end{smallmatrix}$	22,7	22,8	23,0	23,2	23,5	23,5	23,7

$W$	90	110	140	180	230	300	400	600
$i$	—	46	—	—	—	—	—	—
$PM_{\text{absteig.}}$	$\begin{smallmatrix} 800 + \\ 23,7 \end{smallmatrix}$	23,6	23,5	23,5	23,4	23,5	23,5	23,5
$PM_{\text{aufsteig.}}$	$\begin{smallmatrix} 800 + \\ 23,6 \end{smallmatrix}$	23,5	23,6	23,5	23,6	23,5	23,5	23,5

Auch bei diesem Stahlstab nimmt  $PM_{W=0}$  anfangs zu, aber nur um 0,5 Proc., darauf um 1,1 Proc. ab und bleibt von  $W=110$  an constant auf einem Werthe, welcher um 0,6 Proc. kleiner als  $PM_{W=0}$  ist. Bei wieder aufsteigenden Kräften bleibt  $PM$  bis  $W=50$  constant, nimmt bis  $W=17$  um 0,1 Proc. ab und darauf bis zum Anfangswerthe zu.

Der Kreisprocess verläuft also bei Stahl nur insofern anders als bei dem Eisendrahtbündel, als die Abnahme des  $PM$  die Zunahme übertrifft, sodass, wenn sehr kleine Werthe der Kraft erreicht sind, das  $PM$  unter den Anfangswerth gesunken ist, und nun folgende aufsteigende Kräfte eine Zunahme desselben verursachen.

Die Untersuchung anderer Stahlstäbe und Drahtbündel lieferte kein wesentlich anderes Resultat. Ein Eisenstab von 0,6 cm Dicke und 17 cm Länge schloss sich in seinem Verhalten dem Drahtbündel an: In der absteigenden Reihe der Kräfte nahm  $PM$  zuerst um 3,6 Proc. zu, dann um 2,0 Proc. ab; in der aufsteigenden Reihe trat anfangs eine sehr geringe Abnahme, dann eine kleine Zunahme ein, und dieser folgte die Abnahme bis zum Anfangswerth.

## § 6. Einfluss der Gestalt des Eisenkörpers.

Zur Untersuchung des Einflusses, welchen möglicherweise die Gestalt des Eisenkörpers auf die Wirkung kleinerer Kräfte ausübt, dienten zunächst vier Stahlstäbe aus dem gleichen Material, von der gleichen Länge von 15 cm, aber verschiedener Dicke. Ich führe die vollständigen Beobachtungsreihen nicht an, sondern nur die grösste Zu- und Abnahme des *PM* in Procenten desselben, sowohl nach einmaliger als nach achtmaliger Anwendung einer kleineren Kraft. Die grösste Kraft war bei den vier Stäben die gleiche.

Tabelle 20.

Stab Dicke	I 0,57 cm		II 0,275 cm		III 0,175 cm		IV 0,07 cm	
	Maximale Zunahme	Abnahme	Zun.	Abn.	Zun.	Abn.	Zun.	Abn.
Nach 1 Impuls	0,2	0,5	0,5	0,7	0,2	0,2	0,2	0,3
Nach 8 Impuls.	0,06	1,2	0,2	1,6	0,02	0,4	0	0,5

Bei allen vier Stäben nimmt durch wiederholte Magnetisirung die Zunahme erheblich ab und wird bei drei Stäben verschwindend klein, während die Abnahme beträchtlich grösser wird.

Stab I und II scheinen sich in ihrem Verhalten nahe zu stehen, ebenso Stab III und IV. Diese zeigen eine erheblich kleinere Abnahme als jene. Berücksichtigt man ferner, dass die dickeren Stäbe sicher noch weiter von der Sättigung mit *PM* entfernt sind, als die dünneren, so würden nach dem zweiten Abschnitt bis zu erreichter Sättigung die Werthe für die dickeren Stäbe mehr zunehmen, als für die dünneren, der in Tab. 20 bestehende Unterschied zwischen den dickeren und den dünneren Stäben also noch grösser werden.

Die Untersuchung lässt sich aber auch in der Weise führen, dass man dünne Eisendrähte in kleinerer oder grösserer Zahl verbunden magnetisirt.

Die untersuchten Drähte waren 20 cm lang und 0,03 cm dick und wurden zu 2, 4, 8, 22 oder 45 zusammengefügt.

Die 2, 4 oder 8 Drähtchen steckten locker verbunden in einer Glasröhre von 0,6 cm Weite, während die 45 Drähte in die letztere Röhre entweder locker oder auch fest zusammengewickelt gesteckt waren. Ich gebe zunächst die absolute Aenderung des  $PM_{W=0}$  an, welche durch 8 Impulse einer kleineren Kraft hervorgebracht wurde.

Tabelle 21.

$W$	5	10	15	20	30	40	60	
2 Dr. $PM_{W=0}=97$	+0,2	+0,3	—	+ 0,4	— 0,1	—	— 0,3	$\delta \cdot PM_{W=0}$
4 Dr. $PM_{W=0}=186$	+0,7	+0,6	+ 1,0	+ 0,6	+ 0,7	+ 0,3	— 0,5	
8 Dr. $PM_{W=0}=377$	+1,0	+1,4	+ 1,9	+ 1,9	+ 1,7	+ 0,9	— 0,9	
22 Dr. $PM_{W=0}=810$	+3,5	+5,0	+ 6,5	+ 7,3	+ 8,3	+ 6,9	+ 2,8	
45 Dr. locker $PM_{W=0}=805$	+5,5	+7,6	+12,2	+13,9	+17,2	+17,1	+12,3	
45 Dr. fest $PM_{W=0}=804$	+4,8	+8,0	+10,7	+11,8	+13,6	+13,0	+ 9,4	
$W$	80	100	130	160	200	250	350	
2 Dr. $PM_{W=0}=97$	—0,2	—0,4	—0,7	—	—	—	—	$\delta \cdot PM_{W=0}$
4 Dr. $PM_{W=0}=186$	—0,8	—0,6	—0,8	—0,9	—0,6	—0,4	—	
8 Dr. $PM_{W=0}=377$	—1,5	—1,8	—2,1	—1,5	—2,1	—1,5	—1,3	
22 Dr. $PM_{W=0}=810$	—0,5	—2,8	—4,6	—5,1	—5,4	—4,2	—3,4	
45 Dr. locker $PM_{W=0}=805$	+4,0	+2,0	—3,8	—5,7	—7,2	—8,2	—6,1	
45 Dr. fest $PM_{W=0}=804$	+4,5	—1,3	—5,6	—7,3	—8,5	—7,7	—6,9	

Die maximale Zu- und Abnahme in Procenten von  $PM_{W=0}$  berechnet sich für 1 und für 8 Impulse:

	1 Impuls		8 Impulse	
	Zunahme	Abnahme	Zunahme	Abnahme
2 Drähte	0,3	0,3	0,5	0,7
4 "	0,4	0,2	0,5	0,5
8 "	0,5	0,2	0,5	0,6
22 "	0,8	0,3	1,0	0,7
45 " locker	1,6	0,3	2,1	1,0
45 " fest	1,4	0,4	1,7	1,1

Bei zwei Drähten sind zwar die  $\delta \cdot PM$  schon wegen des kleinen  $PM$  selbst sehr klein, doch ist ihr bekannter Verlauf ohne weiteres deutlich. Denselben Verlauf nehmen denn auch die  $\delta \cdot PM$  bei allen übrigen Drahtcombinationen. Je

mehr Drähte zu einem Bündel vereinigt werden, desto kleiner wird die neutrale Kraft. Sie liegt bei zwei Drähten zwischen  $W=20$  und  $60$  und bei  $45$  Drähten zwischen  $W=80$  und  $100$ , resp.  $W=100$  und  $130$ . Die procentische Zu- und Abnahme bleiben anfänglich, bis zu  $8$  Drähten, etwa constant, wachsen dann aber, vornehmlich die Zunahme, welche bei  $22$  und  $45$  Drähten nicht nur nach  $1$  Impuls, sondern auch nach  $8$  Impulsen die Abnahme erheblich übertrifft.<sup>1)</sup> Die feste Zusammenschnürung der  $45$  Drähte lässt die Zunahme kleiner werden und die Abnahme unbedeutend wachsen.

Das Resultat dieser Versuche, dass mit wachsender Zahl der Drähte in einem Bündel, also mit wachsender Dicke derselben die kleineren Kräfte eine grössere Wirkung ausüben, ist in Uebereinstimmung mit dem Schluss, welcher aus den Versuchen mit den vier Stahlstäben gezogen wurde.

Man kann vermuthen, dass eine grössere Wirkung auch durch Abnahme der Länge des Stabes oder der Drähte erreicht wird. Es wurde daher ein Drahtbündel, welches aus einer grossen Zahl  $20$  cm langer, dünner, fest zusammengefügt Drähte bestand, untersucht, sodann in zwei Bündel von je  $10$  cm Länge zersägt, und diese wieder untersucht. Das  $PM_{W=0}$  des ungetheilten Bündels war  $816$ , das  $PM_{W=0}$  der beiden Hälften, welche ummagnetisirt wurden, bevor man sie untersuchte,  $483$  resp.  $489$ . Die beiden Hälften ergaben so wenig verschiedene  $\delta.PM$ , dass ich mich auf die Mittheilung der mit der einen Hälfte erhaltenen Resultate beschränken kann. Ich verzeichne auch nur die  $\delta.PM$  nach achtmaliger Anwendung der kleineren Kraft und reducire die  $\delta.PM$  der Bündelhälfte auf das  $PM_{W=0}$  des ungetheilten Bündels.

Tabelle 22.

$W$		1	2	3,5	5	7	10	15
$\delta.PM$	Ganzes Bündel	+ 5,4	+ 7,5	+ 10,3	+ 10,5	+ 14,2	+ 16,1	+ 15,5
	Halbes Bündel	+ 3,5	+ 5,2	+ 6,4	+ 9,8	+ 10,5	+ 9,3	+ 4,6

1) Ein so erhebliches Ueberwiegen der Zunahme über die Abnahme nach achtmaliger Magnetisirung ist sonst nicht beobachtet worden.

<i>W</i>		20	30	40	50	60	80	100
<i>δ. PM</i>	Ganzes Bündel	+14,0	+ 6,7	- 2,1	- 8,2	-12,8	-15,5	-15,5
	Halbes Bündel	± 0	-10,0	-14,7	-17,2	-18,2	-19,1	-18,1

<i>W</i>		130	160	200	250	350	500	
<i>δ. PM</i>	Ganzes Bündel	-15,1	-14,1	-12,7	-11,0	- 8,0	- 5,8	
	Halbes Bündel	-16,4	-14,5	-12,8	-10,8	- 7,6	- 5,4	

Mit Verkürzung des Bündels auf die Hälfte treten also folgende Veränderungen ein: Die Kräfte, welche das Maximum der Zunahme, der Abnahme und keine Aenderung des *PM* hervorbringen, sind grösser geworden. Das Maximum der Zunahme hat von 2,0 auf 1,3 Proc. abgenommen und das Maximum der Abnahme ist von 1,9 auf 2,3 Proc. gewachsen. Während ich dieses Wachsen der Abnahme nach Tab. 21 erwartete, widerspricht dagegen das Sinken der Zunahme anscheinend dem Resultat der Tab. 21. Man kann jedoch nach dem zweiten Abschnitt vermuthen, dass mit Hinausschiebung der oberen Grenze der Kräfte bei dem verkürzten Bündel die Zunahme deshalb noch wachsen wird, weil vielleicht das Bündel bei  $W = 0$  noch nicht völlig mit *PM* gesättigt ist.

Ich betrachte durch die vorliegenden Versuche den Einfluss der Gestalt des Eisenkörpers auf die Wirkung kleinerer Kräfte nach einer grossen im Einzelnen noch nicht als befriedigend klargestellt. Dass aber ein solcher Einfluss besteht, scheint mir aus den vorliegenden Versuchen zweifellos hervorzugehen.

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

*X. Ueber die Bestimmung des Maximums der  
Leitfähigkeit von sehr verdünnten Kupfervitriol-  
lösungen; von P. Sack.*

Im IV. Bande der Zeitschrift für physik. Chemie zeigt Arrhenius<sup>1)</sup>, dass das Leitungsvermögen der Electrolyte bei einer bestimmten Temperatur ein Maximum besitzen muss. Die Richtigkeit seiner Folgerungen, welche er aus den Sätzen der Dissociationstheorie ableitet, weist er auch für unterphosphorige und Phosphorsäure experimentell nach. Für diese Flüssigkeiten liegt das Maximum der Leitfähigkeit bei 54° resp. 74°, also bei einer verhältnissmässig niedrigen Temperatur. Für andere Electrolyte erreicht die Leitfähigkeit erst bei einer viel höheren Temperatur ihren grössten Werth. Nun sind aber die Schwierigkeiten, welche bei der Bestimmung des Leitungsvermögens auftreten, ungleich grösser bei höherer, als bei niedriger Temperatur. Es ist daher nicht auffallend, wenn für andere Substanzen dieses Maximum noch nicht nachgewiesen ist, obwohl es doch werthvoll erscheint, die Leitfähigkeit auch bei höheren Temperaturen zu kennen, da zahlreiche Eigenschaften der Electrolyte aus dem Leitungsvermögen sich ableiten lassen. Um bis zu Temperaturen heraufgehen zu können, die oberhalb der normalen Siedetemperatur der betreffenden Substanz liegen, wurde nach den Angaben des Herrn Prof. Winkelmann, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, ein Gefäss zur Aufnahme der Electrolyte construirt. Es wurde mit demselben die Leitfähigkeit sehr verdünnter Kupfersulfatlösungen bis über das Maximum hinaus bestimmt. Die Methode und Resultate dieser Untersuchungen sollen im Folgenden näher angegeben werden.

1) Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chemie. 4. p. 96. 1889.

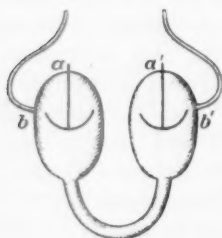


## § 1. Methode der Untersuchung.

Die Untersuchungen wurden mittelst der Wheatstone'schen Brücke nach der Methode von W. Kohlrausch durch Wechselströme und Telephon ausgeführt. Als Vergleichswiderstand dienten 2000 Siemens. Da grosse Temperaturschwankungen auftraten, so wurde der Vergleichswiderstand auf  $0^{\circ}$  reducirt. Zu diesem Zwecke befand sich in dem Kasten der benutzten Kohlrausch'schen Rolle ein Thermometer. Als Stromerzeuger diente ein kleiner Inductor, welcher durch zwei Groveelemente in Bewegung gesetzt wurde. Die Widerstandsgefässe befanden sich bei den Temperaturen unter  $80^{\circ}$  in einem Wasserbade, welches  $20^{\circ}$  hielt. Bei Temperaturen über  $80^{\circ}$  wurde ein Luftbad mit dreifacher Wandung benutzt. Dasselbe hielt etwa  $14^{\circ}$ . Der Abstand der inneren und äusseren Wand betrug 4 cm. Die Bäder wurden durch einen Bunsenbrenner, dessen Oeffnung mit einem Drahtkännchen bedeckt war, geheizt. Nach längeren Versuchen gelang es, die Temperatur so constant zu halten, dass die grösste Schwankung nicht mehr wie  $0,1^{\circ}$  betrug. Der infolge der Temperaturschwankungen entstandene Fehler dürfte so 0,2 Proc. nicht übersteigen. Schwieriger war es, zu sehen, wann die Temperatur in dem Widerstandsgefäss gleich der war, welche das Thermometer anzeigte. Um dies zu sehen, wurden zwei Thermometer in das Luftbad gesteckt, von denen das eine zweifach, das andere nur einfach symmetrisch zu dem Widerstandsgefässe angebracht war. Die Thermometer zeigten so lange verschieden, bis das Gefäss die Temperatur des Bades angenommen hatte. Dass bei gleichem Stand der Thermometer dieselben wirklich die Temperatur der Flüssigkeit angaben, liess sich daran erkennen, dass keine Widerstandsänderungen eintraten, wenn die Bestimmungen von 5 zu 5 Minuten wiederholt wurden. Die Zuleitungsdrähte waren isolirt durch den Deckel des Bades geführt. Der Einfluss der Widerstandsschwankungen in denselben konnte gegenüber dem Widerstande der Flüssigkeit (4000 bis 12000 Ohm) vernachlässigt werden.

Die angewandten Widerstandsgefässe hatten, wie die umstehende Figur zeigt, die Form des Kohlrausch'schen

Gefässes. Der wesentliche Unterschied aber bestand darin, dass die Electroden bei  $a$  und  $a'$  fest in das Gefäss eingeschmolzen waren. Zum Füllen des Gefässes mit der zu untersuchenden Flüssigkeit waren bei  $b$  und  $b'$  Röhrchen angesetzt, die nach dem Füllen zugeschmolzen wurden.



Hierdurch war zweierlei erreicht. Einmal konnte sich die Concentration der Lösung durch Verdampfen nicht ändern. Denn der Unterschied der Dampfmenigen in dem Raume oberhalb der Flüssigkeit, der etwa 30 ccm Luft enthielt, war gegen die Menge der Flüssigkeit (280 ccm) so gering, dass dadurch kein merklicher Fehler entstehen konnte. Andererseits war es infolge des Zuschmelzens möglich, die Flüssigkeit bei höherer als der Siedetemperatur zu untersuchen.

Nachdem die Gefässe mit der Lösung gefüllt und zugeschmolzen waren, wurden sie zunächst bis zur Siedetemperatur erhitzt. Die Luftblasen, welche während des Erhitzens an den Electroden und den Wänden des Gefässes in der Regel sich ansetzten, wurden durch Klopfen entfernt. Bei späterem Erhitzen zeigten sich dann keine Blasen mehr. Bei den ersten Versuchen fiel bei etwa  $90^\circ$  ein hellgrünes Salz aus, welches sich in dem hufeisenförmigen Theile des Gefässes ansetzte. Eine Untersuchung ergab, dass es Kupfercarbonat war. Das benutzte Wasser war demnach kohlen-säurehaltig. Um diese auszutreiben, wurde das Wasser, ehe es zur Lösung benutzt wurde, ausgekocht. Hierdurch entwich der grösste Theil der Kohlensäure, so dass, selbst wenn die Flüssigkeit acht oder mehr Tage hindurch in dem Gefässe blieb, nur ganz winzige Spuren kohlen-saures Kupfer ausfielen.

Eine weitere Schwierigkeit, welche sich besonders bei den verdünnten Lösungen geltend machte, entstand durch die Löslichkeit des Glases. Zwar ist das Kaliglas, aus dem die Widerstandsgefässe gefertigt waren (Jenaer-Normalglas), verhältnissmässig sehr widerstandsfähig, aber dennoch lösten sich bei neuen Gefässen noch bedeutende Mengen. Da das

gelöste Glas an der Leitung Theil nahm, so wurde der Widerstand dadurch geringer. So war z. B. der Widerstand bei  $18^{\circ}$ , der vor dem Erhitzen 12 909 Ohm betragen hatte, nach dem Erhitzen nur noch 12 733, so dass er sich also um etwa 2 Proc. vermindert hatte. Viel günstiger wurde das Resultat, nachdem das Gefäss längere Zeit bei hoher Temperatur gehalten und dann mit einer neuen Lösung von derselben Concentration gefüllt wurde. Bei  $18^{\circ}$  betrug der Widerstand vor dem Erhitzen 12 771 Ohm, nach einmaligem Erhitzen noch 12 762 und nach mehrmaligem Erhitzen 12 752 Ohm. Dasselbe zeigte sich bei einem zweiten Gefässe. Viel grösser dagegen war der Einfluss bei einem Kohlrausch'schen Gefässe, das nicht aus Jenaer-Normalglas bestand. Nach jedem Erhitzen war der Widerstand etwa 1,2 Proc. geringer als vorher.

Bei den angestellten Messungen wurde immer von  $18^{\circ}$  ausgegangen, von  $10^{\circ}$  zu  $10^{\circ}$  der Widerstand gemessen und dann wieder zurück bis  $18^{\circ}$ . Das Mittel aus je zwei entsprechenden Beobachtungen wurde als der richtige Werth angenommen. Die aus einer längeren Reihe von Beobachtungen gefundenen Resultate weichen zwar durchschnittlich immer noch um etwa 0,5 Proc., einzelne sogar um 1 Proc., voneinander ab, diese Unterschiede sind aber immer noch klein gegenüber denen, welche andere Beobachter fanden, und die bis zu 5 Proc. gingen.

## § 2. Beobachtungsdaten.

Die untersuchten Kupfersulfatlösungen hatten den Procentgehalt  $p = 0,321$ ,  $p = 0,5$ ,  $p = 0,642$ ;  $p$  bedeutet die Zahl der Gramme wasserfreien Salzes, welche auf 100 g Lösung kommen.

Da man die Genauigkeit von Untersuchungen am besten durch eine Vergleichung der Beobachtungszahlen selbst prüfen kann, so sind dieselben im Folgenden zusammengestellt; und zwar enthält die obere Zeile die Temperatur, Zeile 2 die beobachtete Leitfähigkeit  $\lambda$ , bezogen auf  $\lambda_{18} = 1$ .

I. Beobachtungsreihe ( $p = 0,327$ ).

$t = 9,1^\circ$	$10,1^\circ$	$18,0^\circ$	$20,2^\circ$	$25,4^\circ$	$30,0^\circ$	$30,2^\circ$	$39,7^\circ$	$40,0^\circ$	$45,1^\circ$
$\lambda = 0,779$	$0,823$	$1,000$	$1,052$	$1,157$	$1,257$	$1,258$	$1,469$	$1,476$	$1,566$
$t = 50,2^\circ$	$59,9^\circ$	$60,1^\circ$	$69,9^\circ$	$70,3^\circ$	$80,0^\circ$				
$\lambda = 1,678$	$1,847$	$1,847$	$1,991$	$1,989$	$2,065$				
$t = 80,0^\circ$	$70,2^\circ$	$59,9^\circ$	$30,2^\circ$	$18,0^\circ$					
$\lambda = 2,039$	$1,979$	$1,831$	$1,257$	$1,000$					

Bei diesen Messungen hatte die Löslichkeit des Glases einen noch zu bedeutenden Einfluss. Nachdem das Gefäß mit einer neuen Lösung von derselben Concentration gefüllt war, ergaben sich folgende Resultate:

$t = 10,1^\circ$	$18^\circ$	$20,1^\circ$	$20,2^\circ$	$29,8^\circ$	$30,0^\circ$	$40,1^\circ$	$49,9^\circ$	$50,1^\circ$	$60,0^\circ$
$\lambda = 0,821$	$1,000$	$1,052$	$1,054$	$1,256$	$1,257$	$1,464$	$1,657$	$1,659$	$1,845$
$t = 60,2^\circ$	$70^\circ$	$80^\circ$	$80,1^\circ$	$90,0^\circ$	$94,0^\circ$	$94,3^\circ$	$95,1^\circ$	$100,2^\circ$	
$\lambda = 1,849$	$1,977$	$2,049$	$2,051$	$2,100$	$2,106$	$2,105$	$2,104$	$2,099$	
$t = 100,1^\circ$	$89,8^\circ$	$70,3^\circ$	$60,1^\circ$	$59,8^\circ$	$45,2^\circ$	$30,0^\circ$	$18,1^\circ$		
$\lambda = 2,104$	$2,099$	$1,975$	$1,842$	$1,888$	$1,570$	$1,255$	$1,003$		
$t = 18,0^\circ$	$18,2^\circ$	$20,1^\circ$	$30,3^\circ$	$39,9^\circ$	$50,0^\circ$	$80,2^\circ$	$80,3^\circ$	$90,0^\circ$	
$\lambda = 1,000$	$1,005$	$1,051$	$1,266$	$1,467$	$1,666$	$2,039$	$2,040$	$2,089$	
$t = 89,9^\circ$	$79,8^\circ$	$79,7^\circ$	$50,2^\circ$	$50,0^\circ$	$45,0^\circ$	$39,7^\circ$	$18,0^\circ$	$17,8^\circ$	
$\lambda = 2,087$	$2,035$	$2,034$	$1,668$	$1,667$	$1,561$	$1,463$	$1,000$	$0,997$	
$t = 18,1^\circ$	$80,2^\circ$	$90,0^\circ$	$90,2^\circ$	$94,1^\circ$	$94,2^\circ$	$94,3^\circ$	$94,8^\circ$	$99,7^\circ$	$100,0^\circ$
$\lambda = 1,003$	$2,049$	$2,088$	$2,091$	$2,103$	$2,103$	$2,103$	$2,101$	$2,097$	$2,096$
$t = 110,1^\circ$	$110,2^\circ$	$119,7^\circ$	$119,9^\circ$						
$\lambda = 2,051$	$2,050$	$1,991$	$1,990$						
$t = 119,6^\circ$	$109,9^\circ$	$109,7^\circ$	$100,2^\circ$	$99,8^\circ$	$95,1^\circ$	$94,2^\circ$	$90,2^\circ$	$20,1^\circ$	$18,0^\circ$
$\lambda = 1,987$	$2,061$	$2,067$	$2,098$	$2,100$	$2,105$	$2,106$	$2,091$	$1,054$	$1,000$

II. Beobachtungsreihe ( $p = 0,5$ ).

$t = 9,9^\circ$	$10,1^\circ$	$17,9^\circ$	$18,0^\circ$	$18,2^\circ$	$20,1^\circ$	$20,2^\circ$	$30,0^\circ$	$30,1^\circ$	$40,2^\circ$
$\lambda = 0,832$	$0,837$	$0,696$	$1,000$	$1,001$	$1,047$	$1,049$	$1,259$	$1,260$	$1,469$
$t = 50,0^\circ$	$50,1^\circ$	$60,2^\circ$	$69,9^\circ$	$70,0^\circ$	$80,0^\circ$	$80,2^\circ$	$90,1^\circ$		
$\lambda = 1,667$	$1,668$	$1,829$	$1,956$	$1,957$	$2,033$	$2,035$	$2,059$		
$t = 90,0^\circ$	$89,8^\circ$	$79,8^\circ$	$70,1^\circ$	$50,2^\circ$	$50,1^\circ$	$39,8^\circ$	$18,1^\circ$	$18,0^\circ$	
$\lambda = 2,060$	$2,059$	$2,024$	$1,953$	$1,659$	$1,658$	$1,460$	$1,000$	$1,000$	
$t = 18,0^\circ$	$20,0^\circ$	$50,1^\circ$	$59,8^\circ$	$59,9^\circ$	$94,8^\circ$	$95,0^\circ$	$100,1^\circ$	$100,2^\circ$	$109,7^\circ$
$\lambda = 1,000$	$1,044$	$1,644$	$1,825$	$1,827$	$2,062$	$2,063$	$2,058$	$2,058$	$2,023$
$t = 100,2^\circ$	$100,0^\circ$	$96,3^\circ$	$95,1^\circ$	$94,9^\circ$	$90,4^\circ$	$18,3^\circ$	$18,1^\circ$	$18,0^\circ$	
$\lambda = 2,054$	$2,057$	$2,062$	$2,064$	$2,064$	$2,060$	$1,007$	$1,003$	$1,000$	

$t = 17,9^\circ$	$18,0^\circ$	$91,5^\circ$	$95,1^\circ$	$95,2^\circ$	$95,3^\circ$	$99,8^\circ$	$100,1^\circ$	$110,2^\circ$
$\lambda = 0,999$	$1,000$	$2,065$	$2,066$	$2,066$	$2,065$	$2,059$	$2,054$	$2,014$
$t = 100,1^\circ$	$100^\circ$	$99,8^\circ$	$95,0^\circ$	$94,2^\circ$	$40,1^\circ$	$39,8^\circ$	$18,2^\circ$	$17,9^\circ$
$\lambda = 2,053$	$2,053$	$2,055$	$2,065$	$2,061$	$1,462$	$1,462$	$1,008$	$0,998$

III. Beobachtungsreihe ( $p = 0,642$ ).

$t = 18,0^\circ$	$18,1^\circ$	$19,9^\circ$	$20,1^\circ$	$30,1^\circ$	$39,8^\circ$	$50,2^\circ$	$59,9^\circ$	$70,0^\circ$
$\lambda = 1,000$	$1,004$	$1,041$	$1,043$	$1,248$	$1,457$	$1,655$	$1,804$	$1,918$
$t = 60,1^\circ$	$49,8^\circ$	$30,0^\circ$	$18,1^\circ$	$18,0^\circ$	$40,1^\circ$	$80,2^\circ$		
$\lambda = 1,808$	$1,650$	$1,250$	$1,002$	$1,000$	$1,461$	$2,008$		

Bei den folgenden Versuchen wurde mit zwei Gefässen zugleich gearbeitet. Dieselben befanden sich nebeneinander in demselben Bad. Die Werthe der zweiten Zeile beziehen sich auf das seitherbenutzte, die Zahlen der dritten Zeile auf das neue Gefäss.

$t = 17,9^\circ$	$18,0^\circ$	$20,0^\circ$	$20,2^\circ$	$30,2^\circ$	$40,1^\circ$	$50,0^\circ$	$50,2^\circ$	$59,9^\circ$	$60,0^\circ$
$\lambda_1 = 0,999$	$1,000$	$1,039$	$1,043$	$1,260$	$1,454$	$1,638$	$1,642$	$1,789$	$1,791$
$\lambda_2 = 0,997$	$1,000$	$1,045$	$1,046$	$1,262$	$1,458$	$1,645$	$1,647$	$1,802$	$1,804$
$t = 70,1^\circ$	$79,9^\circ$	$80,0^\circ$	$90,1^\circ$	$94,2^\circ$	$96,0^\circ$	$96,5^\circ$	$99,9^\circ$	$107,1^\circ$	$109,8^\circ$
$\lambda_1 = 1,908$	$1,995$	$1,997$	$2,022$	$2,028$	$2,029$	$2,029$	$2,028$	$2,013$	$2,022$
$\lambda_2 = 1,920$	$2,008$	$2,009$	$2,038$	$2,041$	$2,043$	$2,045$	$2,042$	$2,030$	$2,013$
$t = 109,7^\circ$	$100,1^\circ$	$96,3^\circ$	$96,0^\circ$	$90,2^\circ$	$80,2^\circ$	$80,0^\circ$	$18,2^\circ$	$18,0^\circ$	
$\lambda_1 = 2,010$	$2,029$	$2,030$	$2,030$	$2,017$	$1,999$	$1,998$	$1,001$	$1,000$	
$\lambda_2 = 2,018$	$2,037$	$2,046$	$2,047$	$2,030$	$2,007$	$2,007$	$1,005$	$1,000$	
$t = 17,8^\circ$	$18,0^\circ$	$110,3^\circ$							
$\lambda_1 = 0,997$	$1,000$	$2,000$							
$\lambda_2 = 0,995$	$1,000$	$2,002$							

Bei etwa  $126^\circ$  explodirten die beiden Widerstandsgefässe.

## § 3. Resultate.

Da es nicht sowohl der Zweck der Arbeit war das absolute, als vielmehr das relative Leitungsvermögen in seiner Abhängigkeit von der Temperatur festzustellen, so ist die Capacität nur von einem einzigen Gefässe bestimmt worden und auch diese nur soweit, dass der wahrscheinliche Fehler immerhin noch 0,5 Proc. beträgt. Es ergab sich für die Capacität  $\gamma = 0,002631$ . Die in der folgenden Tabelle für das absolute Leitungsvermögen bei  $18^\circ$  ( $l_{18}$ ) angegebenen Werthe sind mit  $10^{-8}$  zu multipliciren.

Tabelle I.

$t =$	18°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
$p = 0,321$ } $l_{18} = 19,6$ }	1,000	1,050	1,256	1,469	1,666	1,841	1,982	2,047
$p = 0,5$ } $l_{18} = 26,3$ }	1,000	1,045	1,258	1,467	1,663	1,827	1,954	2,030
$p = 0,642$ } $l_{18} = 32,4$ }	1,000	1,042	1,252	1,456	1,645	1,804	1,916	2,003

$t =$	90°	94°	95°	96°	100°	110°	120°	
$p = 0,321$ } $l_{18} = 19,6$ }	2,094	2,105	2,104	2,103	2,097	2,057	1,989	
$p = 0,5$ } $l_{18} = 26,3$ }	2,059	2,064	2,064	2,063	2,057	2,019		
$p = 0,642$ } $l_{18} = 32,4$ }	2,028	2,038	2,038	2,039	2,034	2,010		

Das Leitungsvermögen der drei untersuchten Lösungen zeigt bei einer bestimmten Temperatur ein ausgeprägtes Maximum und zwar für die verdünnteste Lösung bei 94°, für die 0,5 procentige Lösung bei 95° und für die 0,64 procentige bei 96°. Genauer als auf einen Grad konnten die Temperaturwerthe für das Maximum nicht festgestellt werden, da die Leitfähigkeit sich in der Nähe dieser Temperaturen nur etwa 0,1 Proc. pro Grad ändert.

Dass das Auftreten des Maximums nicht etwa durch äussere Zufälligkeiten bedingt ist, ergibt sich aus folgenden Betrachtungen. Dass die Leitfähigkeit von einer bestimmten Temperatur an wieder abnimmt, könnte man entweder der Ungenauigkeit der Beobachtungen, oder der Löslichkeit des Glases, oder dem Ausfallen des Kupfercarbonats zuschreiben. Nun nimmt aber bei der Lösung  $p = 0,321$  die Leitfähigkeit zwischen 94° und 120° um mehr als 5 Proc. ab, während die Unterschiede, welche die einzelnen Beobachtungsreihen untereinander zeigen, nicht mehr wie 1 Proc. betragen. Wenn man die einzelnen Beobachtungsreihen (p. 216) in sich vergleicht, so sieht man, dass das Maximum immer bei genau derselben Temperatur eintritt, wenn auch die einzelnen Werthe sich in ihrem absoluten Werthe unterscheiden. Dass auch die Löslichkeit des Glases das Auftreten des Maximums

nicht bedingen kann, beweist der Umstand, dass infolge der Löslichkeit des Glases der Widerstand geringer wurde und mithin die Leitfähigkeit dadurch grösser, nicht aber geringer wird. Desgleichen ist auch der Ausfall des Carbonats hier ohne Bedeutung; denn einmal war trotzdem der Widerstand nach dem Erhitzen geringer als vorher, ein Zeichen, dass der Einfluss der Löslichkeit des Glases überwog; andererseits aber löste sich das Carbonat auch nicht wieder, mithin konnte bei den Beobachtungen nach abnehmender Temperatur das relative Leistungsvermögen nicht beeinflusst werden. Das Auftreten eines Maximums der Leitfähigkeit muss demnach den Kupfersulfatlösungen eigenthümlich sein.

#### § 4. Die Methode von J. Trötsch.

In einer Abhandlung von J. Trötsch<sup>1)</sup>, Ueber den Einfluss des Krystallwassers auf die Leitfähigkeit von Salzlösungen, finden wir die Leitfähigkeit einer Reihe von Salzlösungen bei Temperaturen zwischen 10 und 80 Grad untersucht. Trötsch benutzte als Widerstandsgefäss ein Kohlrausch'sches Gefäss und bedeckte die Oberfläche der Flüssigkeit mit einer Schicht Paraffin. Hierdurch wird zwar die Verdampfung des Lösungsmittels verhindert, aber man kann die Temperatur auch nur bis höchstens 90 Grad steigern. Bedenkt man noch, dass bei dem Kohlrausch'schen Gefässe kleine Verschiebungen der Electroden eintreten können, dass dagegen bei dem hier benutzten Gefässe die Electroden vollständig fest sind, und dass ausserdem durch das Einschmelzen jeder störende Einfluss von Aussen abgehalten wird, was bei Untersuchungen, die acht oder mehr Tage andauern, nicht zu unterschätzen ist, so sieht man, dass die hier angewandte Form des Kohlrausch'schen Gefässes bei der Bestimmung der Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen der seither gebräuchlichen vorzuziehen sein dürfte.

Um zu sehen, wie die Werthe für die Leitfähigkeit, welche nach der Methode von Trötsch bestimmt werden,

1) J. Trötsch, Wied. Ann. 41. p. 256. 1890.

mit den oben angeführten übereinstimmen, wurde die Leitfähigkeit der Kupfersulfatlösungen von dem Concentrationsgrade  $p = 0,642$  nach Beendigung der übrigen Untersuchungen in einem Kohlrausch'schen Gefässe bestimmt. Die bei dieser Bestimmung gefundenen Werthe sind in Zeile 2 der folgenden Zusammenstellung angeführt. Zur Vergleichung sind in Zeile 3 unter  $\lambda_1$  die für die gleiche Temperatur umgerechneten Werthe der früheren Resultate für die gleiche Concentration angegeben.

$t = 18,0^\circ$	18,1°	49,8°	50,0°	50,1°	70,1°
$\lambda = 1,000$	1,001	1,643	1,646	1,648	1,915
$\lambda_1 = 1,000$	1,002	1,641	1,645	1,646	1,917
$t = 70,2^\circ$	80,1°	80,0°	69,9°	49,9°	18,0°
$\lambda = 1,920$	2,014	2,010	1,924	1,643	1,000
$\lambda_1 = 1,919$	2,001	2,003	1,915	1,644	1,000

Eine Vergleichung von  $\lambda$  und  $\lambda_1$  zeigt, dass die Werthe von  $\lambda$  von den Mittelwerthen der oben angeführten Beobachtungsdaten nicht mehr abweichen, wie die einzelnen Versuchsreihen untereinander. Hierdurch ist gezeigt, dass der Druck im Innern des Gefässes die Leitfähigkeit auch bei hohen Temperaturen nicht merklich ändert.

Bei gewöhnlicher Zimmertemperatur haben bekanntlich Herwig<sup>1)</sup>, Foussereau<sup>2)</sup> und andere bei Aenderungen des Druckes bis zu 40 Atmosphären Resultate gefunden, welche nicht mehr wie 1 Proc. voneinander abweichen. Abgesehen von diesen Erfahrungen kann derjenige Druck, welcher durch die Dampfspannung entsteht, bei keiner Methode vermieden werden. Derjenige dagegen, welchen die Spannung der Luft hervorruft, ist nur ein sehr geringer Bruchtheil des ersteren.

#### § 5. Theoretische Beziehungen.

Arrhenius gibt in seiner oben erwähnten Abhandlung eine Formel, welche es für wenig dissociirte Electrolyte ermöglicht, die Leitfähigkeit und die Temperatur, bei welcher

1) Herwig, Pogg. Ann. 160. p. 110. 1877.

2) G. Foussereau, Beiblätter 11. p. 723. 1887.



das Maximum eintritt, zu berechnen, wenn die Leitfähigkeit bei mehreren Temperaturen bestimmt ist. Dieselbe lautet:

$$(1) \quad \lambda = A_0 \cdot e^{-b(t-t_0)} \cdot (1 + \alpha(t-t_0)).$$

Hierin ist  $\lambda$  die Leitfähigkeit bei der Temperatur  $t$ ,  $t_0$  die Temperatur, von welcher man ausgeht,  $\alpha$  ist der Temperaturcoefficient für unendliche Verdünnung bei der Temperatur  $t_0$ .  $A_0$  ist, wie man sieht, wenn man  $t = t_0$  setzt, das Leitungsvermögen  $\lambda_0$  bei  $t_0$ ;  $b$  ist eine Grösse, welche von der Dissociationswärme abhängt, und die bestimmt wird, wenn man für zwei Temperaturen ( $t$  und  $t_0$ ) die Leitfähigkeit kennt.

Um die Temperatur zu finden, bei welcher das Maximum der Leitfähigkeit eintritt, bilden wir aus Gleichung (1):

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{\lambda_0 [\alpha - b(1 + \alpha(t-t_0))] \cdot e^{-bt}}{1 + \alpha(t-t_0)}.$$

Das Maximum ist erreicht, wenn  $d\lambda/dt = 0$ , und mithin auch:

$$\alpha - b(1 + \alpha(t-t_0)) = 0$$

ist. Nennen wir die Temperatur, bei welcher dies der Fall ist,  $T$ , so erhalten wir:

$$(2) \quad T - t_0 = \frac{\alpha - b}{\alpha \cdot b}.$$

Es soll nun zunächst untersucht werden, wie weit diese theoretisch abgeleiteten Formeln mit den oben gefundenen Resultaten übereinstimmen.

Da  $\alpha_{35}$  von Arrhenius bestimmt ist, so setzen wir  $t_0 = 35^\circ$ .

Es ist dann zunächst  $b_{35}$  zu bestimmen. Nun ist:

$$\lambda_2 = \lambda_{35}(1 + \alpha(t_2 - 35^\circ)) \cdot e^{-(t_2 - 35^\circ)b_{35}};$$

$$\lambda_1 = \lambda_{35}(1 + \alpha(t_1 - 35^\circ)) \cdot e^{-(t_1 - 35^\circ)b_{35}};$$

$$\frac{\lambda_2}{\lambda_1} = \frac{1 + \alpha(t_2 - 35^\circ)}{1 + \alpha(t_1 - 35^\circ)} \cdot e^{-(t_2 - t_1)b_{35}};$$

$$b_{35} = \frac{\log \lambda_1 - \log \lambda_2 + \log [1 + \alpha(t_2 - 35^\circ)] - \log [1 + \alpha(t_1 - 35^\circ)]}{(t_2 - t_1) \log e}.$$

Es sei  $\lambda_1 = 50^\circ$ ,  $\lambda_2 = 80^\circ$ , dann ist für die Concentration  $p = 0,642$ ,  $\lambda_{50} = 1,645$ ,  $\lambda_{80} = 2,003$ . Folglich ist

$$b_{35} = \frac{0,21617 - 0,30168 + 0,35275 - 0,14114}{30 \cdot \log e} = \frac{0,12592}{13,029} = 0,00966.$$

Aus der Gleichung (2) erhalten wir dann  $T$ . Es ist

$$T = 99^{\circ}.$$

Dieses Resultat weicht von dem experimentell gefundenen Werthe von  $T (= 96^{\circ})$  um 3 Proc. ab. Dass die beiden Werthe aber auch nicht gut übereinstimmen können, lässt sich durch folgende Betrachtung erkennen.

Die Formel (1) gilt nur für solche Lösungen, bei denen der Dissociationsgrad sehr gering ist, sodass ohne bedeutenden Fehler  $1 - \Delta$  gleich 1 gesetzt werden kann, wenn  $\Delta$  den Dissociationsgrad bedeutet. Diese Bedingung ist aber bei den untersuchten Lösungen nicht erfüllt. Denn da die Dissociation mit wachsender Verdünnung zunimmt, so muss sie in Lösungen von geringem Procentgehalte schon bedeutend sein. Da aber die Dissociation mit zunehmender Concentration abnimmt, so müssen die berechneten Werthe um so genauer sein, je grösser die Concentration ist. Dass die theoretisch gefundenen Werthe genauer sind, wenn  $p$  grösser ist, beweist auch die folgende Tabelle. Es ist in derselben  $b_{35}$  berechnet für zwei verschiedene Werthpaare von  $\lambda_1$  und  $T$  angegeben.  $T_0$  ist der  $T$  entsprechende experimentell gefundene Werth.

Tabelle II.

$t_1$	$t_2$	$b_{35}$	$T$	$T_0$
40°	70°	0,00904	107°	94°
40	80	0,00936	103	
40	70	0,00948	101	95
40	80	0,00958	100	
40	70	0,00965	100	96
40	80	0,00966	99	

Nach der Theorie von Arrhenius wird die Abhängigkeit des Dissociationsgrades einer wenig dissociirten Lösung von der Temperatur dargestellt durch die Formel:

$$\Delta = e^{-bt}.$$

Mithin nimmt für positive  $b$   $\Delta$  mit wachsender Temperatur ab. Die Formel (1) muss also in unserem Falle um so genauere Resultate liefern, je höher  $t_0$  liegt und je höher das

benutzte Werthpaar von  $\lambda$  angenommen wird. Man sieht aus obiger Tabelle, dass die für  $t_2 = 80^\circ$  berechneten Werthe von  $T$  wirklich besser mit denen von  $T_0$  übereinstimmen, wie die für  $t_2 = 70^\circ$  berechneten. Da  $\alpha$  nur für  $35^\circ$  bestimmt ist, so konnte auch  $b$  nur für diese Temperatur berechnet werden, denn die durch Umrechnen von  $\alpha$  für eine andere Temperatur entstehenden Fehler sind selbst sehr bedeutend. Um daher die Formel von Arrhenius genauer prüfen zu können, ist es nöthig, dass  $\alpha$  für mehrere Temperaturen mit genügender Genauigkeit bestimmt wird.

In der obenerwähnten Abhandlung von J. Trötsch ist auch die Leitfähigkeit zweier Kupfersulfatlösungen zwischen  $10$  und  $80^\circ$  angegeben. Die Werthe für  $\lambda$  sind:

$t =$	$18^\circ$	$20^\circ$	$30^\circ$	$40^\circ$	$50^\circ$	$60^\circ$	$70^\circ$	$80^\circ$
$p = 5,16$	1,000	1,043	1,256	1,463	1,647	1,810	1,933	2,029
$p = 14,73$	1,000	1,048	1,271	1,508	1,733	1,930	2,108	2,266

Wenn man diese Werthe von  $\lambda$  mit den oben in Tabelle I angegebenen vergleicht, so sieht man, dass die relative Leitfähigkeit bei derselben Temperatur von unendlicher Verdünnung an zunächst ab- und dann wieder zunimmt, eine Thatsache, welche auch F. Kohlrausch festgestellt hat. Arrhenius zeigt in seiner oben erwähnten Abhandlung, dass es doch nicht richtig ist, wenn Kohlrausch dieses Resultat als für alle Electrolyte gültig hinstellt, sondern dass eine Reihe von Lösungen sich anders verhalten.

Durch Explosion der verwandten Apparate, welche zu schwache Wandungen besaßen, bin ich augenblicklich verhindert, eine grössere Reihe von Concentrationsgraden zu untersuchen. Auch wird es mir für längere Zeit nicht möglich sein, die Untersuchungen fortzusetzen. Wenn nun auch die Beobachtungsreihen nicht so vollständig sind, wie es wünschenswerth erscheinen mag, so dürften sie doch im Verein mit den Untersuchungen von Trötsch ein Bild von der Leitfähigkeit der Kupfersulfatlösungen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur geben. Der Zweck dieser Zeilen aber ist hauptsächlich, zu zeigen, dass einerseits das Maximum sehr verdünnter Lösungen bei verhältnissmässig niedri-

ger Temperatur liegen kann, andererseits es aber möglich ist, mittelst des benutzten Gefäßes oberhalb der Siedetemperatur hinaufzugehen, und mithin die Möglichkeit vorhanden sein dürfte, das Leitungsvermögen einer ganzen Reihe von Electrolyten bis über das Maximum hinaus festzustellen.

Zum Schlusse sei es mir vergönnt, Hrn. Prof. Winkelmann meinen Dank auszusprechen für die Ueberlassung der Apparate und die freundliche Unterstützung während des Verlaufs dieser Arbeit.

Jena, im Februar 1891.